

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 8 月 18 日 (18.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/075068 A1

(51) 国際特許分類: B01J 20/10, C01B 33/18, B65D 81/34

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001619

(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 3 日 (03.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-029971	2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)	JP
特願2004-029973	2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)	JP
特願2004-029974	2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)	JP
特願2004-029980	2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)	JP
特願2004-029982	2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)	JP
特願2004-029989	2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)	JP
特願2004-220912	2004 年 7 月 28 日 (28.07.2004)	JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 太陽化学株式会社 (TAIYO KAGAKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5100825 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 Mie (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北畑 幸一 (KI-TAHATA, Kouichi). 柳 正明 (YANAGI, Masaaki). 笠間 勇輝 (KASAMA, Yuuki). 野村 紀子 (NOMURA, Noriko). 寺本 華奈江 (TERAMOTO, Kanae). 南部 宏暢 (NANBU, Hironobu). 山崎 義樹 (YAMAZAKI, Yoshiaki). 堀井 満正 (HORII, Mitsumasa). 福嶋 喜章 (FUKUSHIMA, Yoshiaki).

(74) 代理人: 細田 芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒5406591 大阪府大阪市中央区大手前一丁目 7 番 3 1 号 OMM ビル 5 階 私書箱 2 6 号 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ADSORPTIVITY IMPARTING AGENT CONTAINING POROUS SILICA

(54) 発明の名称: 多孔質シリカを含有する吸着能付与剤

(57) Abstract: A water or protein adsorptivity imparting agent that can simultaneously exhibit high adsorption and desorption capabilities. There is provided a water or protein adsorptivity imparting agent comprising a porous silica that has pores of hexagonal structure and exhibits an average pore diameter of 0.8 to 20 nm, an average particle diameter of 50 nm to 100  $\mu$ m, a specific surface area of 400 to 2000 m<sup>2</sup>/g and a pore volume of 0.1 to 3.0 cm<sup>3</sup>/g. There is further provided a material having water or protein adsorptivity, comprising this adsorptivity imparting agent. Still further, there is provided use of this adsorptivity imparting agent for imparting water or protein adsorptivity in a material selected from the group consisting of a food packaging material; a filtration auxiliary agent; sanitary goods; a composition containing a synthetic resin; a humidity conditioning material; a wound covering material; an insulating base material; a semiconductor device covering material; a cosmetic; an inkjet recording medium; and a composition containing a synthetic fiber.

(57) 要約: 高い吸着性と脱着性を兼ね備えた、水分またはタンパク質吸着能付与剤を提供すること。六方構造の細孔を有し、0.8~20nmの平均細孔径を有し、50nm~100 $\mu$ mの平均粒子径を有し、400~2000m<sup>2</sup>/gの比表面積を有し、0.1~3.0cm<sup>3</sup>/gの細孔容積を有する多孔質シリカを含有する、水分またはタンパク質吸着能付与剤、当該付与剤を含有する、水分またはタンパク質吸着能を有する材料、ならびに食品包装材; 濾過助剤; 衛生用品; 合成樹脂を含有する組成物; 調湿材料; 創傷用被覆材; 絶縁基体; 半導体装置用被覆材; 化粧品; インクジェット記録媒体および合成繊維を含有する組成物からなる群より選択される材料に、水分またはタンパク質を吸着する能力を付与するための当該付与剤の使用。

WO 2005/075068 A1

## 明 細 書

### 多孔質シリカを含有する吸着能付与剤

### 技術分野

[0001] 本発明は、水分またはタンパク質を吸着する能力を種々の材料に付与することができる薬剤に関するものである。

### 背景技術

[0002] 従来から、電子レンジ加熱食品としてコロッケ、フライ、フライドチキンなどの揚げ物や米飯類を調理後冷凍したものを包装袋やトレーなどの容器類に収納したものが市販されている。このような電子レンジ加熱食品を電子レンジで加熱する際には、食品中の水分や油が包装袋や容器内にたまり、食品に付着して食品の風味を損なったり、手やレンジ、衣服などに付着するという欠点がある。特に、コロッケ、フライ、フライドチキン、フライドポテト、春巻などの揚げ物を電子レンジで加熱する場合には、食品中から出た水分や油が食品の表面に付着すると仕上がりがカラッとせず、風味が著しく損なわれるという問題点があった。また、ハンバーガー、シュウマイ、焼おにぎりなどは包材表面への結露による食品のベタツキが発生し食感が悪くなるという問題があった。

[0003] 上記問題を解決するために、食品と接する内層に水分を通過させる疎水性繊維シート、中間層に水分を吸収して保持する吸収性繊維シート、外層に不透水性の合成樹脂製フィルムを積層してなる積層シート(例えば、特許文献1参照)や、外層となる不通気性フィルム層および内層となる少なくとも一部が親水性を有する熱可塑性樹脂の不織布層を含む積層体により構成された吸油吸水性包装材料(例えば、特許文献2参照)や、外装シートと吸水性シートと通液性の内層シートから構成される食品包装用シート(例えば、特許文献3参照)などが提案されているが、いずれも十分に満足できるものではなかった。

[0004] 次に、酒、みりん、ビールなどの醸造物は、その製造の過程において原料である米や大麦に由来するタンパク質や酵素などの会合により、コロイド状物質を生じることが知られている。このコロイド状物質は、製品としての品質を著しく損ねる澱の原因とな

る。また、このコロイド状物質を濾別しようとする、濾過抵抗が著しく上昇し、濾別が困難になるといった問題も生じる。

[0005] このような問題を解決するための方法として、下記のような方法がこれまでに知られている。

(1) 吸着剤を利用して濁りの原因物質を吸着し、これを遠心分離する方法。

(2) 予め濾材に吸着剤あるいは濾過助剤をプレコートし、酒、みりん、ビールなどの醸造物をフィードする際、濾過により分離、除去する方法。

(3) 酵素により、タンパク質を分解する方法。

[0006] 上記吸着剤としては、例えばタンニン、ポリビニルポリピロリドン(PVPP)などの有機系吸着剤、およびシリカゲルなどの無機系吸着剤が知られている。濾過助剤としては、ケイソウ土、パーライト、セルロースなどが知られている。さらに、タンパク質分解酵素としては、パパインなどが挙げられる。これらの中では、シリカゲルが被濾過物の品質に与える影響が小さく吸着性能も優れており、且つ濾過助剤としての性能も優れていることから広く使用されている。

[0007] 一般に、シリカゲルはアルカリ金属珪酸塩水溶液と鉍酸の中和反応によって製造することができ、その製造方法は湿式法と呼ばれている。湿式法は中性、またはアルカリ性下で反応させ、比較的濾過し易い沈澱珪酸を得る沈澱法と、酸性で反応させゲル状の珪酸を得るゲル法とに分類される。

[0008] ゲル法では、例えば、酸性反応によって得られたゲル状の珪酸(シリカヒドロゲル)を水洗、乾燥後、粉碎してシリカゲルが得られる。これらシリカゲルは、沈澱法に比べて一般に構造性が高く、高シェアー下においてもその構造性を保持できる。そのため、合成皮革、プラスチックなどのコーティング剤、樹脂フィルムのアンチブロッキング剤、吸着剤、分離剤、触媒として使用されている。この様な特性から濾過助剤分野では沈澱珪酸に比べ、シリカゲルが一般に広く使用されている。

[0009] 吸着剤として重要なことは、物質を吸着することであり、吸着を限定する要因には、1) 高比表面積、2) 選択的吸着性、3) 金属などのイオン交換能が挙げられる。同様に、濾過助剤に求められる性能は、濾過性と吸着性(選択的吸着性)の2点にある。前者を限定する要因は、濾過速度と自身の強度であり、後者を限定する要因は、比

表面積と細孔容積、および細孔径である。被濾過物が食品、特にビールなどの発酵飲料のような嗜好品では、極めて繊細な風味や香味や色度などの調整が要求されており、濾過助剤用シリカゲルでは、このような風味や香味や色度などに影響を与える各種成分を、より高精度に識別・選択し、不要な部分のみ吸着させ、必要な部分は通過させることが強く望まれている。このような高精度の吸着性能の実現は、被濾過物から除去したい所望の成分のサイズに応じて、濾過助剤用シリカゲルの細孔径をどれだけ精度良く制御できるかにかかっている。

[0010] 濾過助剤用シリカゲルに関して、上記を踏まえ、種々な物性を規定した特許が多く出されている。例えば、焼成したシリカキセロゲル(例えば、特許文献4参照)、含水シリカゲルとして、含水量を制御する事により得られる所定の物性のシリカゲル(例えば、特許文献5参照)、特定の物性を有する薄片状、鱗片状、または棒状の形状に特徴のあるシリカゲル(例えば、特許文献6参照)、温度400〜800℃で、10秒〜10時間焼成されてなり、比表面積700〜1000m<sup>2</sup>/g、細孔容積1.1〜1.6mL/g、平均細孔径6〜10nmの物性を有するビール安定化処理用シリカゲル(例えば、特許文献7参照)、細孔径が50〜500Åのものでは細孔容積が0.7〜2.5mL/gの範囲であり、且つ細孔径が500Åを越えるものでは細孔容積が0.2〜0.8mL/gの範囲であることを特徴とする濾過助剤用シリカゲル(例えば、特許文献8参照)、細孔容積が0.6〜2.0mL/gであり、比表面積が300〜1000m<sup>2</sup>/gであり、細孔の最頻直径(Dmax)が20nm未満であり、直径がDmax±20%の範囲内にある細孔の総容積が、全細孔の総容積の50%以上であり、非晶質で、金属不純物の総含有率が500ppm以下、固体Si-NMRでのQ<sup>4</sup>ピークのケミカルシフトをδ(ppm)とした場合に、δが、 $-0.0705 \times (D_{\max}) - 110.36 > \delta$ を満足することを特徴とする、濾過助剤用シリカゲル(例えば、特許文献9参照)などが開示されている。

[0011] 次に、吸収性物品の防漏層を透湿化し、着用中の濡れ感、ムレ感を低減させると共に皮膚の含水膨潤を抑制して皮膚トラブルの発症を抑える手法は、ベビー用おむつ、大人用おむつ、失禁パッド、パンティライナーなどの分野で用いられている。この方法によれば水蒸気が吸収性物品の外に排出され、着装内の湿度が低下するが、水蒸気と共に臭気が通過される結果、透湿性を有さない防漏層を有する吸収性物品に

比して臭いの不快さが増してしまう。また、活性炭は多孔質で吸着容量が極めて大きく、吸湿や吸水性にも優れるが、放湿性や放水性はなく、一旦吸湿や吸水がなされると、乾燥までには極めて長時間を要し、細菌などの繁殖を増長させる問題も内在している。

[0012] そこで、通気性を有する防漏層と消臭剤を用いた吸収性物品（例えば、特許文献10参照。）が提案されている。

[0013] 次に、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミノ酸系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、エポキシ樹脂などの合成樹脂は、フィルムとして包装材、衣服、被覆材など様々な用途に用いられている。

[0014] しかし、これらの樹脂は一般に、疎水性が強く水分呼吸性は高くない。ここで、水分呼吸性とは、吸湿性および放湿性に関する物性で、高湿度条件下では速やかに且つ多くの水分を取込み、低湿度条件下では速やかに水分を放出する能力をいう。

[0015] また、これらの合成樹脂は、合成皮革として用いられることも多い。ここで、合成皮革とは織布、編布、紙、不織布などの支持体上に天然皮革状の表面層を高分子物質で構成したもので、その大部分はポリ塩化ビニル、ポリアミド、またはポリウレタンの微細多孔質体の表面に変性ポリアミド、ポリウレタン、ポリアクリル酸誘導体、ポリアミノ酸ブレンド物などの仕上層を付与し、皮革模様に仕上げた素材である。合成皮革の性能も近年向上し、天然皮革と外観や性能の点で劣らぬものも現れているものの、最近では消費者の感性や要求も高くなり、さらに天然皮革に近いしっとりとした質感への改良が望まれている。

[0016] このような皮革特有の質感を高めるために、樹脂にコラーゲンを混入する方法（例えば、特許文献11、12参照）やエステル化タンパク質を用いる方法（例えば、特許文献13参照）などが開示されている。

[0017] 次に、日本の湿潤温暖気候下に建設されている家屋は、特に、調湿の面で様々な問題点を抱えている。例えば、夏期の高温高湿度により蓄積する湿気が、壁、木材などの悪臭や細菌繁殖の原因となっている。また、冬季においての家屋内の湿度は低いが、住宅の高気密化と暖房器具の普及により、夜間の気温低下に伴う壁材内部の結露を誘発し、壁材の劣化を惹起する。このような湿気による細菌の繁殖や壁材の

劣化による被害を未然に防ぐために、従来では、乾燥または調湿に用いられているものとして、生石灰、塩化カルシウムならびにシリカゲルなどの使用や、除湿器による室内の除湿、エアコンなどの空調設備の利用が一般に行われている。また、このような問題を解決する手法として、例えば、吸湿材料として、特定組成を有する共重合体ケン化物と潮解性塩類を主成分としてそれに繊維状物質を加えてなる組成物（例えば、特許文献14参照。）や、吸放湿建材として、ゾノライト系、アロフェン系およびゼオライト系建材（例えば、特許文献15参照。）などの開発が行われている。

[0018] また、近年、国民の生活水準の向上や生活様式の変遷に伴い、一般家庭や公共空間において環境衛生上問題となる臭気の除去技術に対する関心が高まってきている。こうした問題に対して、社会および産業界からのこれらの除去技術の開発に対して強い要請があり、十分な対応が要求されるようになってきている。従来、これらの問題を解決する手法として、例えば、セピオライト粉末を含有した吸着物質含有紙（例えば、特許文献16参照。）や、アルミニウム化合物含有シート状物質（例えば、特許文献17参照。）などの開発が行われている。

[0019] しかし、上述の湿気防止乾燥剤は、いずれも除湿力が強く、除湿量や除湿速度を制御しにくい。また、吸湿有効期間は短く、一度飽和点に達すると吸湿機能は大幅に低下する欠点があり、繰り返しの使用は不可能である。こうした材料は、吸湿性のみに優れているため、常時保水した状態にあり、微生物発生を促進するため不快臭を伴う傾向にある。ゼオライトは、吸湿性に優れているが、放湿性に劣るため、吸放湿材料として適しているとはいえず、微生物および悪臭発生の温床となる可能性がある。除湿器による除湿は、エネルギー的に問題があると同時に、必要以上に環境中の湿度を低下させるため、健康に悪影響を及ぼす可能性がある。また、ゼオライト／セメント系建材（例えば、特許文献18参照。）やシリカゲル系吸放湿剤（例えば、特許文献19参照。）などの材料も開発されているが、その多くは、細孔径分布に注意を払っておらず、優れた調湿機能を有さないのと同時に固体酸点が少なく消臭機能を有していない。これを解消したものとして、珪質頁岩を利用した材料（例えば、特許文献20参照。）も提案されている。

[0020] 一方、近年、シックハウス症候群や化学物質過敏症などが問題となっている。これら

は、壁紙の貼付施工時に使用する接着剤や、建材の加工工程で使用する処理剤に由来するガス状化学物質などが原因と考えられている。また、住環境においては、タバコの煙や水廻りの微生物に由来する腐敗ガスなど、様々な臭気ガスが発生する。このため、消臭機能のような、住環境を整える機能を有する壁紙の要求が非常に高まっている。

- [0021] 次に、従来、熱傷、切傷、擦過傷、潰瘍などの治療において、患部を被覆、保護するための創傷被覆材としては、綿、ガーゼ、不織布、軟膏などが使用されてきた。また、熱傷には、特に豚皮、キチン繊維などからなる不織布などが使用されている。
- [0022] しかし、ガーゼなどの綿製品は体液の吸収性が十分とはいえず、創傷から浸み出す体液を速やかに吸収できないという欠点があった。また、綿製品は水分の放出が緩慢であるため、乾きにくく傷口がむれる傾向にあり、これを防ぐために、創傷被覆用の綿製品を頻繁に交換せねばならず手間がかかるという問題もあった。また、軟膏は創傷被覆効果が低く、処置に手間がかかるという欠点があった。
- [0023] これに対し、最近ではアルギン酸系の創傷被覆材が提案されている（例えば、特許文献21、22参照。）。これらのアルギン酸系創傷被覆材は、いずれも繊維状のアルギン酸塩を不織布状あるいは布状に加工したものを使用している。
- [0024] 次に、従来、コンピュータなどの情報処理装置に掲載されるプリモールドタイプ、或いはモールドタイプの半導体装置は、例えばプリモールドタイプの場合、エポキシ樹脂から成り、上面に半導体素子を収容するための凹部を有する絶縁基体と、絶縁基体の凹部側から外側にかけて導出する複数個の外部リード端子と、絶縁基体の上面に封止材を介して取着され、絶縁基体の凹部を塞ぐ蓋体とから構成される半導体素子収納用パッケージを準備し、次に絶縁基体の凹部底面に半導体素子を樹脂製接着材を介し取着するとともに半導体素子の各電極を外部リード端子の一端にボンディングワイヤを介して電氣的に接続し、しかる後、絶縁基体の上面に蓋体を樹脂製封止材を介して接合させ、半導体素子を絶縁基体と蓋体とから成る容器内部に気密に収容することによって製作され、また、モールドタイプの場合には、半導体素子と、Fe-Ni-Co合金やFe-Ni合金などの金属材料から成る基体および複数個の外部リード端子と、エポキシ樹脂などから成る被覆材とから構成されており、基体上に半導体素

子を金-シリコン非晶合金などのロウ材を介して固定するとともに半導体素子の各電極を外部リード端子にボンディングワイヤを介して電氣的に接続し、しかる後、半導体素子、基体および外部リード端子の一部を被覆材で被覆することによって製作されている。

[0025] しかしながら、この従来の半導体装置においては、プリモールドタイプの場合は絶縁基体が、また、モールドタイプな場合は被覆材がそれぞれ、エポキシ樹脂などから成り、エポキシ樹脂などの樹脂材は耐湿性に劣り、水分を吸収し易いために、大気中に含まれる水分が絶縁基体もしくは被覆材を通して内部に容易に侵入し、その結果、半導体素子の電極やボンディングワイヤなどにこの水分に起因する酸化腐食が発生するとともに半導体素子の電極やボンディングワイヤに断線を招来して半導体装置としての機能を喪失するという欠点を有していた。

[0026] 上記欠点を解消するために、絶縁基体や被覆材に水分の浸入を防止するためシリカやアルミナなどの粒子からなるフィラーを埋入させておくことが考えられる。

[0027] しかしながら、絶縁基体もしくは被覆材にシリカやアルミナなどの粒子から成るフィラーを埋入させた場合、絶縁基体もしくは被覆材の成型性を考慮するとその埋入量は最大で97重量%であり、3重量%程度は依然としてエポキシ樹脂などの樹脂材が存在するために、絶縁基体や被覆材における水分の浸入は完全には遮断されず、その結果、半導体素子の電極などに依然として酸化腐食が発生するという問題点を有していた。

[0028] このような問題点を解消するために、半導体素子収納用パッケージを形成する樹脂中に、特定の粒子径・比表面積・平衡水分吸湿量(RH50%)および嵩密度を有する非晶質シリカ系定型粒子を埋入し、半導体素子収納用パッケージの吸湿性を改善することが提案されている(例えば、特許文献23参照)。

[0029] 次に、化粧料の態様の一つとして、汗を抑制する制汗機能により、過度の発汗による不快感を抑制すると共に、主に汗を原因として発生する不快な体臭を抑制する防臭化粧料が用いられている。防臭化粧料として、従来からパウダースプレー、ロールオン、スティック、ジェル、クリームなどの様々なタイプが使用されている。これらの防臭化粧料は、通常、制汗成分、殺菌成分、消臭成分などと紛体、油成分、界面活性



剤やワックスなどからなっており、人間の身体から発する臭気を防止するために、銀塩および／または亜鉛塩が配合された防臭化粧料(特許文献24参照)などが提案されている。

[0030] また、従来の防臭化粧料には、使用時、発汗時および発汗乾燥後にべたつきが生じるという問題があったが、上記化粧料は、吸汗・吸皮脂効果を有する無水ケイ酸を配合したり、清涼感を目的としてエタノールなどを中心として揮発性を有する成分を配合するなどの様々な使用感の改良が試みられている。

[0031] 次に、インクジェット記録方式は記録時の騒音が少なく高速印字性に優れ、多色化が容易であるという特徴がある。しかし、一般の印刷に使用されている上質紙などはインク吸収性、乾燥性、解像度などの画質も劣るためにこれらを改善した専用紙が開発されており、インクの発色性を高めるために無定形シリカなどの多孔質無機顔料類を添加した記録用紙が開示されている(特許文献25参照)。

[0032] 最後に、合成繊維は機械特性をはじめとして多くの優れた特性を有しており、衣料用途をはじめとして多方面に用いられている。しかし、疎水性であるため吸水性・吸湿性が著しく低く、衣料用途に利用した場合、高湿度時に不快なムレ感が生じたり、低湿度時に静電気が生じやすいといった問題があった。

[0033] このため繊維を構成するポリエステルに親水性化合物をグラフト重合させる方法、ポリエステル中に親水性化合物を練り込む方法、繊維表面に親水性化合物を塗布する方法などが提案されている。しかし、親水性化合物をグラフト重合させる方法の場合は繊維に十分な親水性を与えるために親水性化合物を多量に導入するとポリエステル繊維の持つ本来の特性が失われ、また親水性化合物を練り込む方法の場合は繊維の風合、特に肌ざわりが不良になり易く、さらに親水性化合物を塗布する方法の場合は摩擦や洗濯などにより親水性化合物が繊維表面から脱落して耐久性がないという欠点を有している。

[0034] また、別の方法として、疎水性重合体と親水性重合体とから複合繊維を形成することが提案されており、その一例として疎水性ポリエステルと吸湿性ポリアミドとを貼合型に複合した偏平複合繊維が知られている。しかし、この偏平複合繊維の場合は延伸処理、仮撚加工、製織工程などの後加工工程時に繊維断面が変形したり貼合せ

部分が剥離するなどの欠点があり、実用的ではない。

[0035] また、特許文献26には吸湿性ポリマーを芯成分とし、ポリエステルを鞘成分として被覆した芯鞘複合繊維が提案されているが、精練や染色のような熱水処理時に芯成分である吸湿性ポリマーが膨潤し、繊維表面にひび割れが生じてしまい、吸湿性ポリマーの流出や染色堅牢性が悪化するといった問題があった。

[0036] これらの問題を解決するために、湿式シリカと呼ばれる吸湿性を有する多孔質無機粒子を添加したポリエステル繊維が特許文献27に提案されている。この湿式シリカを添加したポリエステル繊維を用いれば、特許文献26のような繊維表面のひび割れはたしかに発生しなかった。

特許文献1:特開平7-132974号公報

特許文献2:特開平11-292152号公報

特許文献3:特開平11-292152号公報

特許文献4:特公昭63-38188号公報

特許文献5:特公平3-27483号公報

特許文献6:特開平5-177132号公報

特許文献7:特開平8-173137号公報

特許文献8:特開平9-25114号公報

特許文献9:特開2003-190781号公報

特許文献10:特表2002-503979号公報

特許文献11:特開昭61-163850号公報

特許文献12:特開平5-279967号公報

特許文献13:特開平6-9885号公報

特許文献14:特公昭62-26813号公報

特許文献15:特開平3-93662号公報

特許文献16:特開昭53-6611号公報

特許文献17:特開昭59-95931号公報

特許文献18:特開平3-109244号公報

特許文献19:特開平5-302781号公報

特許文献21:特開2001-219059号公報

特許文献21:特開平7-136240号公報

特許文献22:特開平7-155369号公報

特許文献23:特開平9-208809号公報

特許文献24:特開昭62-289512号公報

特許文献25:特開昭16-148585号公報

特許文献26:特開平9-132871号公報

特許文献27:特開2000-204230号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0037] 本発明の目的は、高い吸着性と脱着性を兼ね備えた、水分またはタンパク質吸着能付与剤を提供することである。

[0038] 従来の食品包装材の問題点

従来の食品包装材は、いずれも前記問題を十分に解決するに至っていない。従って、本発明は、本願発明の食品用包装材を使用することによって、電子レンジで加熱した際や、肉まん、焼きたてのパンなどの水蒸気が出る温かい食品を包装する際に食品中から出る余分な水分や油を吸収して食品の風味を損なわない状態に仕上げるができるとともに、手やレンジ、衣服などが汚れるのを防止することができる食品包装材を提供することにある。

[0039] 従来の濾過助剤の問題点

従来の濾過助剤は、濾過効率が悪いものや、粒子が脆い、濾過した製品の風味が落ちるなどの問題が残り、その効果は必ずしも満足されるものではなかった。粒子が脆いシリカゲルを濾過助剤として使用して酒、みりん、ビールなどと接触させると、経時的に粒子が崩壊して濾過速度が低下し、また、粒子が崩壊することにより、細孔容積や平均細孔直径が減少し、その結果、吸着性能も低下するといった問題があった。また、コストおよび環境負荷低減のため吸着物を焼成除去して再生使用することが通常行われているが、粒子が脆い場合は、再生使用可能回数も低下するといった問題があった。

[0040] 従って、本発明の目的はまた、製品に不必要なタンパク質などのみ除去し、必要なタンパク質は除去しない、従来品より優れた吸着性能を有する濾過助剤であって、さらに、濾過速度およびフィルターとしての強度といった濾過性能が、従来のシリカゲルよりさらに向上した濾過助剤を提供することにある。さらに、本発明の目的は、優れた濾過性能を有し、かつ濾過速度が向上することによって吸着速度も向上した、優れた性能を有する濾過助剤を提供することにある。

[0041] 従来の衛生用品の問題点

従来の吸収性物品においては、消臭剤が吸収体中に含まれているため、吸収された液から発生した悪臭を、吸収体中に含まれている消臭剤によって完全に消臭することは出来ないので、悪臭が防漏層を通過して着装外に放出されてしまうという問題があった。

[0042] 従って、本発明の目的はまた、吸収した液から発生する悪臭の放出を防ぎながら素早い水蒸気の排出が可能な制臭機能と透湿機能とが両立した衛生用品を提供することにある。

[0043] 従来の合成樹脂を含む組成物の問題点

従来の合成樹脂は、この水分呼吸性が低いために、外界の湿度変化に追従できず、樹脂表面で水分結露が生じるという不都合を引き起こす。これらの樹脂は、フィルムとして包装材料、衣料用材料、被覆材料などに用いられる場合が多いため、結露が生じやすいという欠点は致命的であり、その改良が強く望まれている。また、皮革特有の質感を高めるために従来から使用されてきた方法を用いて作製された合成皮革は水分呼吸性が不十分であり、そのためしっとりとした質感という点で満足のものとはできていないのが現状である。

[0044] 従って、本発明の目的はまた、結露を生じにくいフィルムやしっとりとした質感を有する合成皮革を得るのに好適な、水分呼吸性に優れた合成樹脂を含む組成物を提供することにある。

[0045] 従来の調湿材料の問題点

従来の調湿材料は、塩基性ガスのみしか消臭できず、また、比表面積が小さいの

で単位重量あたりの吸水量が少なく、満足できるものではなかった。

[0046] また、従来の消臭材料は、繊維状物質にアルミニウム化合物またはセピオライトなどの吸着剤を混合して吸着性能を付与させたものであるが、環境衛生上問題となる臭気を除去する能力が極めて低く、実用的であるとはいえない。このように、従来技術では、調湿と消臭を同時に達成できる材料の開発は行われておらず、その性能も十分なものではなかった。

[0047] 従って、本発明の目的はまた、幅広い用途の調湿機能を有し、自律的に生活空間中の水分を吸脱着し、生活環境中の湿度を省エネルギー的に最適状態に制御すると同時に消臭機能を有する調湿材料を提供することにある。

[0048] 従来の創傷用被覆材の問題点

従来は、傷口に固定するために別途粘着材付きのフィルムあるいは絆創膏で不織布を止めなければならず、迅速な治療の障害となっていた。また、アルギン酸繊維を固定するためにフィルムを使用するため、フィルムの透湿度が低い場合はかえって傷口がむれる結果となる。また、アルギン酸塩繊維からなる創傷被覆材は体液を吸収してゲル化し、止血効果を有し、痛みを緩和し、治療を促進するために適した湿潤状態を保持する効果があるとの見解が示されている。これらの繊維状アルギン酸塩を用いた不織布は傷口から浸出する体液を吸収し、たしかに膨潤して傷口を湿潤状態に保持するが、止血効果や痛みを緩和して治療を促進する効果は十分とはいいがたない。むしろアルギン酸塩繊維が体液を保持し、放散しにくいためにかえって傷口がむれる場合が多い。このように、現在使用されている多くの創傷被覆材は傷口がむれやすいという欠点がある。

[0049] 従って、本発明の目的はまた、傷口を速やかに乾燥させ、痛みを和らげ、治癒を促進する働きを有する創傷用被覆材を提供することにある。

[0050] 従来の絶縁基体または半導体装置用被覆材の問題点

上記の非晶質シリカ系定型粒子を埋入した樹脂を用いて形成された半導体装置において、吸湿性は改善されるものの、非晶質シリカ系定型粒子と樹脂の密着性が悪く、例えば、プリモールドタイプの半導体装置の場合には、樹脂製絶縁基体に半導体素子を実装する際に樹脂製絶縁基体が撓んで半導体素子の位置ずれが生じ、そ

の結果、ボンディングマシンでワイヤボンディング時にボンディングワイヤの接続不良が発生してしまうという問題点を有していた。また、モールドタイプの半導体装置においては、半導体が撓むことにより、被覆材で固定されたボンディングワイヤが断線してしまい、接続不良が発生させてしまうという問題点を有していた。

[0051] 従って、本発明の目的はまた、耐湿性に優れ、かつ撓みの少ない絶縁基体または被覆材を提供すること、ならびに水分および撓みによる半導体素子の電極およびボンディングワイヤの断線が少なく、半導体素子を長期間にわたり、正常、且つ安定に作動させることができる半導体装置を提供することにある。

[0052] 従来の化粧料の問題点

前記化粧料では、使用直後のべたつきはある程度抑制できるものの、発汗時のべたつきや、発汗後乾燥した後のべたつきに対しては十分な効果が得られなかった。このため、発汗時および発汗後乾燥した後にべたつかない、使用感に優れた制汗剤の開発が望まれていた。

[0053] 従って、本発明の目的はまた、良好な水分呼吸性、即ち、高い吸湿性と速やかな放湿性を兼ね備えた化粧料を提供することにある。

[0054] 従来のインクジェット記録媒体の問題点

従来の記録用紙では、銀塩写真並の高画質を得るために記録媒体の単位面積当たりのインク吐出量が増加することによるインク吸収性の増加、滲みの発生、銀塩写真に匹敵する耐光性、耐水性の問題を解決するには至っていない。

[0055] また、従来、被覆紙上にインク受容層を形成した記録シートは、湿度変化によるカール変動が著しいという欠点を併せもっており、この問題を解決する有効な手段はなかった。

[0056] 従って、本発明の目的はまた、低湿から高湿の環境下においてもカール制御特性が良好であり、かつインク吸収性、耐光性、耐水性に優れたインクジェット記録媒体を提供することにある。

[0057] 従来の合成繊維の問題点

前記合成繊維は、24時間という極めて長時間調湿した後の吸湿パラメータである $\Delta$ MRが綿に近い値を示しても、吸湿速度が天然繊維の綿に比べはるかに遅いため、

実質的には高湿度状態に長時間放置されたのと同じであり吸湿性を実感することができず、不快な「ムレ感」は解消されなかった。

- [0058] 従って、本発明の目的はまた、良好な水分呼吸性、即ち、高い吸湿性と速やかな放湿性を兼ね備えた合成繊維を含む組成物を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

- [0059] すなわち本発明の要旨は、

[1] 六方構造の細孔を有し、0.8～20nmの平均細孔径を有し、50nm～100  $\mu$  mの平均粒子径を有し、400～2000m<sup>2</sup>/gの比表面積を有し、0.1～3.0cm<sup>3</sup>/gの細孔容積を有する多孔質シリカを含有する、水分またはタンパク質吸着能付与剤、

[2] 前記[1]記載の水分またはタンパク質吸着能付与剤を含有する、水分またはタンパク質吸着能を有する材料、ならびに

[3] 食品包装材；濾過助剤；衛生用品；合成樹脂を含有する組成物；調湿材料；創傷用被覆材；絶縁基体；半導体装置用被覆材；化粧料；インクジェット記録媒体および合成繊維を含有する組成物からなる群より選択される材料に、水分またはタンパク質を吸着する能力を付与するための前記[1]記載の水分またはタンパク質吸着能付与剤の使用

に関する。

#### 発明の効果

- [0060] 本発明により、高い吸着性と脱着性を兼ね備えた、水分またはタンパク質吸着能付与剤を提供することができる。

- [0061] 本発明により、電子レンジで加熱した際や、肉まん、焼きたてのパンなどの水蒸気が出る温かい食品を包装する際に食品中から出る余分な水分や油を吸収して食品の風味を損なわない状態に仕上げることも、手やレンジ、衣服などが汚れるのを防止することができる食品包装材を提供することができる。

- [0062] 本発明により、製品に不必要なタンパク質などのみ除去し、必要なタンパク質は除去しない、従来品より優れた吸着性能を有する濾過助剤であって、さらに、濾過速度およびフィルターとしての強度といった濾過性能が、従来のシリカゲルよりさらに向上した濾過助剤を提供することができる。さらに、本発明により、優れた濾過性能を有し

、かつ濾過速度が向上することによって吸着速度も向上した、優れた性能を有する濾過助剤を提供することができる。

[0063] 本発明により、吸収した液から発生する悪臭の放出を防ぎながら素早い水蒸気の排出が可能な制臭機能と透湿機能とを両立することのできる衛生用品を提供することができる。

[0064] 本発明により、結露を生じにくいフィルムやしっとりとした質感を有する合成皮革を得るのに好適な、水分呼吸性に優れた、合成樹脂を含む組成物を提供できる。本発明の合成樹脂を含む組成物から得られた製品は、高湿度条件下での吸湿性が高く、且つ低湿度条件下での放湿性が良く、優れた水分呼吸性を有するものであるため、包装材などのフィルムにした場合に結露を生じにくく、また湿度の変化に対して良好な寸法安定性を示す。また、その優れた水分呼吸性によって、合成皮革とした場合にしっとりとした皮革特有の質感が得られるため、合成皮革の材料として有用である。

[0065] 本発明により、幅広い用途の調湿機能を有し、自律的に生活空間中の水分を吸脱着し、生活環境中の湿度を省エネルギー的に最適状態に制御すると同時に消臭機能を有する調湿材料を提供することができる。

[0066] 本発明により、傷口を速やかに乾燥させ、痛みを和らげ、治癒を促進する働きを有する創傷用被覆材を提供することができる。

[0067] 本発明により、耐湿性に優れ、かつ撓みの少ない絶縁基体または被覆材を提供することのできる組成物が提供でき、水分および撓みによる半導体素子の電極やボンディングワイヤの断線が少なく、半導体素子が長期間にわたり正常、安定に作動する半導体装置を提供することができる。

[0068] 本発明により、良好な水分呼吸性、即ち、高い吸湿性と速やかな放湿性を兼ね備え、使用感に優れた化粧料を提供することができる。

[0069] 本発明により、低湿から高湿の環境下においてもカール制御特性が良好であり、かつインク吸収性、耐光性、耐水性に優れたインクジェット記録媒体を提供することができる。

[0070] 本発明により、良好な水分呼吸性、即ち、高い吸湿性と速やかな放湿性を兼ね備え、使用感に優れた合成繊維を含む組成物を提供することができる。



## 図面の簡単な説明

[0071] [図1]図1は、生理用ナプキンの一例を示す断面図である。

[図2]図2は各種材料の水分呼吸性を示す図である。

## 符号の説明

[0072] 1 生理用ナプキン

2 トップシート

3 吸収剤

4 バックシート

## 発明を実施するための最良の形態

[0073] 本発明の水分またはタンパク質吸着能付与剤(以下、単に付与剤という場合がある)は、特定の構造の細孔を有し、特定の平均細孔径を有し、特定の平均粒子径を有し、特定の比表面積を有し、特定の細孔容積を有する多孔質シリカを含有することを一つの特徴とする。かかる特徴を有しているため、本発明の付与剤は、水分またはタンパク質を吸着しやすく、また水分を脱着しやすいという驚くべき効果を奏する。

[0074] 本発明に使用される多孔質シリカとは、多孔質構造を持つケイ素酸化物を主成分とする物質をいう。

[0075] 本発明に使用される多孔質シリカの細孔は、六方構造を形成している。すなわち、多孔質シリカのX線回折パターンがヘキサゴナル型であるか、あるいは透過型電子顕微鏡(例えば、JEM-200CX JEOL社製)で多孔質シリカの細孔を直接観察した際に六方構造が観察できる。なお、X線回折パターンは、例えば、全自動X線回折装置(RINT ULTIMA II 理学電機株式会社製)により測定することができる。

[0076] 本発明に使用される多孔質シリカの細孔の平均細孔径は、0.8〜20nmであり、その好適範囲は、本発明の付与剤を使用する材料により適宜設定される。細孔径分布については、特に限定されないが、細孔の60%以上が細孔径分布曲線における最大のピークを示す細孔の±40%の範囲内であることが好ましい。

[0077] 本発明に使用される多孔質シリカの比表面積は、 $400\sim 2000\text{m}^2/\text{g}$ であり、その好適範囲は、本発明の付与剤を使用する材料により適宜設定される。

[0078] 本発明に使用される多孔質シリカの細孔容積は、 $0.1\sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$ であり、その好適

範囲は、本発明の付与剤を使用する材料により適宜設定される。

- [0079] 本発明における多孔質シリカの平均細孔径、比表面積および細孔容積は公知の方法により得ることができる。すなわち、平均細孔径、比表面積および細孔容積は、窒素吸着等温線から算出することができる。より具体的には、平均細孔径は、公知のBJH法、BET法、t法、DFT法などにより算出することができ、比表面積は、公知のBET法、t法、 $\alpha$ 法などにより算出することができ、細孔容積は、公知のBJH法、BET法、t法などにより算出することができる。
- [0080] 本発明の多孔質シリカの平均粒子径は、50nm～100  $\mu$ mであり、その好適範囲は、本発明の付与剤を使用する材料により適宜設定される。なお、平均粒子径はレーザー法または動的光散乱法により測定することができる。ここで、本明細書において、単に「平均粒子径」と記載している場合は、多孔質シリカの二次粒子の平均粒子径をいい、一方「一次粒子の平均粒子径」と記載している場合は、多孔質シリカの一次粒子の平均粒子径をいう。
- [0081] 本発明に使用される多孔質シリカの一次粒子の平均粒子径は、水分またはタンパク質を吸着する観点から、好ましくは30～500nm、より好ましくは30～200nm、さらに好ましくは30～100nm、さらにより好ましくは30～50nmである。なお、一次粒子の平均粒子径は透過型電子顕微鏡により観察して測定することができる。
- [0082] 本発明に使用される多孔質シリカは、水またはタンパク質の吸着量および吸着持続性の観点から、好ましくは2.0nmより大きいd値、より好ましくは2.0～20.0nmのd値、さらに好ましくは2.0～5.0nmのd値、さらにより好ましくは3.0～5.0nmのd値に相当する回折角度に1本以上のピークを有するX線回折パターンを示す。さらに本発明に使用される多孔質シリカは、水またはタンパク質の吸着量および吸着持続性の観点から、2.0nmより大きいd値に相当する回折角度に1本以上のピークを有し、該ピークの中で最強のピークの200%、好ましくは100%、より好ましくは50%、さらに好ましくは30%、さらにより好ましくは10%より大きい相対強度で1.0nmより小さいd値に相当する回折角度にピークが存在しないX線回折パターンを有していることが望ましい。なお、X線回折パターンおよびd値は全自動X線回折装置(RINT ULTIMA II 理学電機株式会社製)により測定することができる。

- [0083] 本発明に使用される多孔質シリカは、以下の実施例に示すクロロフィル吸着試験において、水分またはタンパク質を吸着する観点から、多孔質シリカ100mgあたり、好ましくは5mg以上、より好ましくは10mg以上、さらに好ましくは15mg以上、さらにより好ましくは20mg以上のクロロフィルの吸着量を有する。また、多孔質シリカ100mgあたり100mg以下のクロロフィルの吸着量を有することが好ましい。従って、本発明に使用される多孔質シリカは、多孔質シリカ100mgあたり、好ましくは5〜100mg、より好ましくは10〜100mg、さらに好ましくは15〜100mg、さらにより好ましくは20〜100mgのクロロフィルの吸着量を有する。
- [0084] 本発明に使用される多孔質シリカの製造方法は、特に限定されないが、例えば、無機原料を有機原料と混合し、反応させることにより、有機物を鋳型としてそのまわりに無機物の骨格が形成された有機物と無機物の複合体を形成させた後、得られた複合体から、有機物を除去する方法が挙げられる。
- [0085] 無機原料は、珪素を含有する物質であれば特に限定されない。珪素を含有する物質としては、例えば、層状珪酸塩、非層状珪酸塩などの珪酸塩を含む物質および珪酸塩以外の珪素を含有する物質が挙げられる。層状珪酸塩としては、カネマイト( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、ジ珪酸ナトリウム結晶( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )、マカタイト( $\text{NaHSi}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、アイラアイト( $\text{NaHSi}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )、マガディアイト( $\text{Na}_2\text{HSi}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )、ケニヤアイト( $\text{Na}_2\text{HSi}_{20}\text{O}_{41} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )などが挙げられ、非層状珪酸塩としては、水ガラス(珪酸ソーダ)、ガラス、無定形珪酸ナトリウム、テトラエトキシシラン(TEOS)、テトラメチルアンモニウム(TMA)シリケート、テトラエチルオルトシリケートなどのシリコンアルコキシドなどが挙げられる。また、珪酸塩以外の珪素を含有する物質としては、シリカ、シリカ酸化物、シリカー金属複合酸化物などが挙げられる。これらは、単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。
- [0086] 有機原料としては、陽イオン性、陰イオン性、両性、非イオン性の界面活性剤などが挙げられる。これらは、単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。
- [0087] 陽イオン性界面活性剤としては、第1級アミン塩、第2級アミン塩、第3級アミン塩、第4級アンモニウム塩などが挙げられ、これらの中では第4級アンモニウム塩が好ましい。アミン塩は、アルカリ性域では分散性が不良のため、合成条件が酸性域でのみ使

用されるが、第4級アンモニウム塩は、合成条件が酸性、アルカリ性のいずれの場合にも使用することができる。

[0088] 第4級アンモニウム塩としては、オクチルトリメチルアンモニウムクロリド、オクチルトリメチルアンモニウムブロミド、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、デシルトリメチルアンモニウムクロリド、デシルトリメチルアンモニウムブロミド、デシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド、オクタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド、ベヘニルトリメチルアンモニウムブロミド、ベヘニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラデシルトリメチルアンモニウムクロリド、テトラデシルトリメチルアンモニウムブロミド、テトラデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなどのアルキル(炭素数8〜22)トリメチルアンモニウム塩などが挙げられる。これらは、単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。

[0089] 陰イオン性界面活性剤としては、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩などが挙げられ、なかでも、セッケン、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化オレフィン、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩および高級アルコールリン酸エステル塩などが挙げられる。これらは、単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。

[0090] 両性界面活性剤としては、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタインなどが挙げられる。これらは、単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。

[0091] 非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリ

オキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン酸誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどのエーテル型のものや、ポリオキシエチレンアルキルアミンなどの含窒素型のものなどが挙げられる。これらは、単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。

- [0092] 無機原料として、シリカ( $\text{SiO}_2$ )などの酸化珪素を使用する場合は、カネマイトなどの層状シリケートをまず形成し、この層間に有機原料である鑄型を挿入し、鑄型が存在しない層間をシリケート分子で繋ぎ、その後、鑄型を除去して細孔を形成することができる。また、水ガラスなどを使用する場合は、有機原料である鑄型の周囲にシリケートモノマーを集合させ、重合してシリカを形成し、次に鑄型を除去して細孔を形成することができる。
- [0093] 有機原料として界面活性剤を使用し、界面活性剤を鑄型として細孔を形成する場合は、鑄型としてミセルを利用することができる。また、界面活性剤のアルキル鎖長をコントロールすることにより、鑄型の径を変化させ、形成する細孔の径を制御することができる。さらに、界面活性剤と共にトリメチルベンゼン、トリプロピルベンゼンなどの比較的疎水性の分子を添加することにより、ミセルが膨張し、さらに大きな細孔の形成が可能となる。これらの方法を利用することにより、最適な大きさの細孔が形成できる。
- [0094] 無機原料と有機原料を混合する場合、適当な溶媒を用いても良い。溶媒としては、特に限定されないが、水、アルコールなどが挙げられる。
- [0095] 無機原料と有機原料との混合方法は、特に限定されないが、無機原料に重量比で2倍以上のイオン交換水を添加後、40〜80℃で1時間以上攪拌した後に、有機原料を添加して混合する方法が好ましい。
- [0096] 無機原料と有機原料との混合比は、特に限定されないが、無機原料:有機原料の比(重量比)は、好ましくは0.1:1〜5:1、より好ましくは0.1:1〜3:1である。
- [0097] 無機原料と有機原料との反応は、特に限定されるものではないが、好ましくはpH11以上で1時間以上攪拌し、pHを8.0〜9.0とした後、1時間以上反応させることが好ましい。

[0098] 有機物と無機物の複合体から有機物を除去する方法としては、複合体を濾取し、水などにより洗浄、乾燥した後、400〜600℃で焼成する方法、有機溶媒などにより抽出する方法が挙げられる。

[0099] 多孔質シリカは、加工安定性の観点から、さらに金属架橋されていることが好ましい。架橋させる金属としては、特に限定するものではないが、例えば、Mn、Co、Ni、Fe、Mg、Al、Cr、Ga、Ge、Tiなどが挙げられ、加工安定性の観点から、Alが好ましい。

[0100] 金属架橋は、例えば、金属塩を水などに溶解させた後、多孔質シリカと混合して架橋し、さらに必要に応じて乾燥することにより行うことができる。

[0101] 以上のようにして得られた多孔質シリカは、例えば、一般式(1)：



(式中、MはAl以外の金属元素であり、xは0以上1以下であり、yは0以上1以下であり、zは0より大きく1以下である)

で表される。Mは、Al以外の金属架橋に用いられた1種以上の金属元素であり、例えば、Mn、Co、Ni、Fe、Mg、Al、Cr、Ga、Ge、Tiなどが挙げられる。Mが2種以上のカチオンである場合、その2種以上の金属元素を合計したものがxであればよい。

[0102] 多孔質シリカは、水分またはタンパク質を吸着する観点から、さらに有機物含有ケイ素化合物を結合担持していることが好ましい。有機物含有ケイ素化合物としては、アミノ基含有ケイ素化合物、メルカプト基含有ケイ素化合物などが挙げられる。アミノ基含有ケイ素化合物としては、特に限定するものではないが、1個以上のアミノ基と、多孔質物質表面の水酸基との結合に供される1個の結合官能基とを備えたもの、例えば(3-アミノプロピル)メチルエトキシシランの他、2個以上のアミノ基を備えるBis(3-アミノプロピル)メチルエトキシシランやTris(3-アミノプロピル)エトキシシランなどが用いられる。多孔質シリカへのアミノ基含有珪素化合物の結合担持方法としては特に限定されるものではないが、例えば、水などに分散混合し、担持させ、さらに必要に応じて乾燥すれば良い。メルカプト基含有ケイ素化合物としては、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0103] 本発明の付与剤における多孔質シリカの含有量は、使用される材料により適宜選択されるが、水分またはタンパク質を吸着する観点から、好ましくは0.001〜100重量

％、より好ましくは0.1～100重量％、さらに好ましくは0.5～100重量％、さらにより好ましくは1～100重量％である。

[0104] 本発明の付与剤はさらに、水分またはタンパク質を吸着する観点から、乳化剤を含有することが好ましく、乳化剤とレシチンを含有することがより好ましい。この場合、乳化剤およびレシチンは、多孔質シリカの細孔内に極力入ることなく、多孔質シリカの外部に選択的に吸着していることがより好ましい。

[0105] 乳化剤は、多孔質シリカの外部に選択的に吸着する観点から、好ましくは炭素数12以上、より好ましくは炭素数14以上、さらに好ましくは炭素数16以上、さらにより好ましくは炭素数18以上の脂肪酸のエステルである。乳化剤としては、例えば、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステルなどが挙げられ、中でもポリグリセリンと脂肪酸とのエステル化により得られるポリグリセリン脂肪酸エステルが好ましい。また、乳化剤を多孔質シリカの外部に選択的に吸着させる観点から、ポリグリセリン脂肪酸エステルを構成するポリグリセリンの平均重合度は2以上が好ましく、3以上がより好ましく、4以上がさらに好ましい。

[0106] また、乳化剤を多孔質シリカの外部に選択的に吸着させる観点から、前記ポリグリセリン脂肪酸エステルのうち、2～10分子の脂肪酸がポリグリセリンにエステル化されているポリグリセリン脂肪酸エステルが好ましく、2～10分子の脂肪酸をエステル化した縮合物がポリグリセリンにエステル化されているポリグリセリン脂肪酸エステルがさらに好ましい。

[0107] 該乳化剤は水分、タンパク質など多孔質シリカへ吸着させる対象物によって選択することができ、必要に応じて2種類以上を混合して使用することができる。

[0108] 本発明の付与剤は、水分またはタンパク質を吸着する観点から、平均重合度が3以上であるポリグリセリンと脂肪酸とのエステル化により得られるポリグリセリン脂肪酸エステルを含有することが好ましく、該ポリグリセリン脂肪酸エステルおよびレシチンを含有することがさらに好ましい。なお、該ポリグリセリン脂肪酸エステルのポリグリセリンの平均重合度は、水酸基価を測定することにより求めることができる。

[0109] 前記ポリグリセリン脂肪酸エステルとしては、例えば、太陽化学社製のサンソフト

A-141E、サンファットPS-66、サンファットPS-68、サンソフトQ-185S、サンソフトQ-1810S、サンソフトQ-175S、サンソフトQ-1710S、サンソフトA-173E、サンソフトA-183E、サンソフトA-186E、サンソフトNo.818DG、サンソフトNo.818H、サンソフトNo.818SK、サンソフトNo.818TYなどを利用することができる。

[0110] 前記レシチンとは商品の一般名称であり、リン脂質の総称である。また、レシチンを酵素分解した酵素分解レシチンが好ましい。本明細書における酵素分解レシチンは、植物レシチンまたは卵黄レシチンをホスホリパーゼAによって脂肪酸エステル部分を限定的に加水分解することで得られるリゾホスファチジルコリン、リゾホスファチジルエタノールアミン、リゾホスファチジルイノシトールおよびリゾホスファチジルセリンを中心とするモノアシルグリセロリン脂質、並びにホスホリパーゼDを用いて生成されるホスファチジン酸、リゾホスファチジン酸、ホスファチジルグリセロールおよびリゾホスファチジルグリセロールからなる群より選ばれる1種または2種以上である。好ましくは、リゾホスファチジルコリン、リゾホスファチジルエタノールアミン、リゾホスファチジルセリンであり、より好ましくはリゾホスファチジルコリンである。酵素分解に用いるホスホリパーゼは、豚膵臓などの動物起源、キャベツなどの植物起源、またはカビ類などの微生物起源などの由来を問わず、ホスホリパーゼAおよび／またはD活性を有したものであれば良い。

[0111] 前記レシチンとしては、例えば、太陽化学社製のサンレシチンA、サンレシチンW-1、サンレシチンL-6、サンレシチンL-8、サンレシチンA-1、サンレシチンA-2、サンレシチンL-3C、サンレシチンL-61、サンレシチンL-3Eなどを利用することができる。

[0112] 本発明の付与剤における前記乳化剤の含有量は、単独で使用される場合は、好ましくは0.01〜50重量%、より好ましくは0.1〜30重量%であり、レシチンと併用される場合では、好ましくは合計で0.01〜50重量%、より好ましくは合計で0.01〜30重量%であり、乳化剤とレシチンとの重量比(乳化剤:レシチン)は、好ましくは1:0.1〜1:1、より好ましくは1:0.5〜1:1である。

[0113] 本発明の付与剤は、例えば、上記成分を混合して調製することができる。

[0114] 以上のように調製された付与剤は、種々の材料に添加することができ、該付与剤が添加された材料は、水分またはタンパク質吸着能がより向上する。従って、本発明は



また、前記付与剤を含有する、水分またはタンパク質吸着能を有する材料を提供する。

[0115] 材料としては、食品包装材、濾過助剤、衛生用品、合成樹脂を含有する組成物、調湿材料、創傷用被覆材、絶縁基体、半導体装置用被覆材、化粧料、インクジェット記録媒体および合成繊維を含む組成物が挙げられる。

[0116] 以下、各態様を説明する。

[0117] 態様1 食品包装材

本態様の食品包装材は、前記付与剤を含有する。

[0118] 本態様に使用される多孔質シリカの細孔の平均細孔径は、他の原料との混和性の観点から、好ましくは1〜10nm、より好ましくは2〜5nmである。

[0119] 本態様に使用される多孔質シリカの細孔容積は、水分や油の吸着効率の観点から、好ましくは $0.2\sim 2.0\text{cm}^3/\text{g}$ である。

[0120] 本態様に使用される多孔質シリカの比表面積は、水分や油の吸着効率の観点から、好ましくは $400\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $600\sim 1200\text{m}^2/\text{g}$ である。

[0121] 本態様に使用される多孔質シリカの平均粒子径は、水分や油の吸着効率の観点から、好ましくは $50\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 、より好ましくは $50\sim 500\text{nm}$ 、さらに好ましくは $50\sim 300\text{nm}$ である。

[0122] 本態様の食品包装材としては、例えば、平袋、ピロー袋、ガゼット袋、スタンディングパウチなどの各種包装袋、ボックスなどの容器本体、蓋材、包装用シートなどが挙げられる。

[0123] 本態様における食品包装材の構成としては、特に限定されるものではないが、例えば、通液性シート、吸収性シート、不透水性シート、不通気性シート、通気性(透湿性)シートなどの樹脂や紙製フィルムを単用したものやそれらの1種以上を積層してなる積層シートが挙げられる。好ましくは、外層に通気性シートを用い、その内側に吸収性シートを、さらにその内側に通液性シートを積層したものが好ましい。

[0124] 本態様における食品包装材の最外層としては、食品を包んで電子レンジなどで加熱した場合に内部で発生した余分な油や水分が外部に漏れ出るのを防ぎ、また加熱後に電子レンジなどから取り出す際や食する際の火傷などを防ぐ役割を有するもの

であれば特に限定されるものではない。このような最外層としては、例えば、紙類、紙にポリエチレンやポリプロピレン樹脂などを薄くコーティングしたシート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリビニルアルコールなどの樹脂製シート、またはこれらの樹脂やポリスチレンなどの樹脂発泡シート、フラッシュ紡糸法などで得られた不織布シート、微多孔フィルムなどの透湿防水性のあるシートなどが挙げられる。これらのうち、熱が伝わりにくく、外部への油分や水分のにじみ出しを防止する点から、紙類にポリエチレンやポリプロピレン樹脂などのポリオレフィン系樹脂を薄くコーティングしたシートが好ましい。さらに通気性(透湿性)を有していることが好ましく、例えば、シートの一部に孔あけ加工を施したものでもよい。該透湿性の程度は、電子レンジなどで加熱した際に生じる余分な水蒸気をシートや袋の外に追い出すことを目的に、食品から発生する水分量に応じて適宜選定することが好ましい。

[0125] 本態様における吸収性シートとは、吸水・吸油性を有するシート状物であれば特に制限はなく、例えば、紙、天然繊維や合成繊維などから作られる不織布、スポンジなどを用いることができる。これらのうち、吸水性、取扱性、価格などの点から、パルプからなる紙、レーヨンなどのセルロース繊維からなる不織布が好ましい。

[0126] 本態様における食品用包装材の最内層としては、食品と接触し、食品から発生した水蒸気やドリップ水などを素早く通過させて吸収性シートに移行させ、かつ該吸収性シートに吸収された水分などが食品側へ濡れ戻りするのを最小限に抑えるなどの役割を有する通液性のものであれば特に限定されるものではない。水蒸気やドリップ水の通液性に優れた素材としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルなどの合成繊維からなる不織布またはこれらの複合繊維からなる不織布、メッシュ状の編物や織物などが挙げられる。熱可塑性樹脂からなる不織布の使用は、シート製造時や製袋加工の際に有利となる。

[0127] 本態様の食品包装材は、これらのシートを作製する際に原料と前記付与剤を混和するか、作製したシートに前記付与剤を塗布または含浸させて調製することができる。本態様の食品包装材における前記付与剤の含有量は、水分や油の吸着効率の観点から、好ましくは0.1〜70重量%、より好ましくは1〜60重量%である。

[0128] 前記付与剤を含有させるシートは、食品包装材を構成するシートの内、1種以上に

用いることができる。例えば、外層の通気性(透湿性)シートに用いた場合、多孔質シリカが調湿性を有しているので、必要以上に蒸気が透過するのを防ぎ、内容物が乾燥するのを防ぐことができる。吸収性シートに用いた場合、その吸水性・吸油性を向上させることができる。内層の通液性シートに用いた場合、付着した水蒸気や油を速やかに吸収することができるとともに、吸収性シートに吸収された水分などが食品側へ濡れ戻りする場合に、その水分などを多孔質シリカが吸着し、食品が濡れることを防ぐことができる。

[0129] また、前記付与剤を含有した吸収性シートは、シート状のままクッキングシートとして用いることもできる。

[0130] 態様2 濾過助剤

本態様の濾過助剤は、前記付与剤を含有する。

[0131] 本態様に使用される多孔質シリカの細孔の平均細孔径は、澱の原因となる特定のタンパク質を吸着する観点から、好ましくは1〜10nm、より好ましくは2〜5nmである。

[0132] 本態様に使用される多孔質シリカの細孔容積は、吸着容量の観点から、好ましくは $0.2\sim 2.0\text{cm}^3/\text{g}$ 、より好ましくは $0.5\sim 2.0\text{cm}^3/\text{g}$ 、さらに好ましくは $0.8\sim 2.0\text{cm}^3/\text{g}$ である。

[0133] 本態様に使用される多孔質シリカの比表面積は、吸着容量の観点から、好ましくは $400\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $600\sim 1200\text{m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $800\sim 1200\text{m}^2/\text{g}$ である。

[0134] 本態様に使用される多孔質シリカの平均粒子径は、好ましくは $50\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 、より好ましくは $50\sim 500\text{nm}$ 、さらに好ましくは $50\sim 300\text{nm}$ である。

[0135] 本態様の濾過助剤は、前記付与剤をそのまま使用すればよい。

[0136] 本態様の濾過助剤は、濾材にプレコーティングして使用する方法、および被濾過物にボディーフィードの形で使用する方法のいずれかまたは両方に適用可能である。

[0137] 本態様の濾過助剤の用途は、特に限定するものではないが、酒、みりん、ビールなどの醸造アルコール飲料などの醸造物に対して、澱の原因となるタンパク質の選択的吸着剤として有用である。

[0138] 態様3 衛生用品

本態様の衛生用品は、前記付与剤を含有する。

[0139] 本態様に使用される多孔質シリカの細孔の平均細孔径は、好ましくは1〜10nm、より好ましくは2〜5nmである。

[0140] 本態様に使用される多孔質シリカの細孔容積は、吸着容量の観点から、好ましくは $0.2\sim 2.0\text{cm}^3/\text{g}$ である。

[0141] 本態様に使用される多孔質シリカの比表面積は、吸着容量の観点から、好ましくは $400\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $600\sim 1200\text{m}^2/\text{g}$ である。

[0142] 本態様に使用される多孔質シリカの平均粒子径は、好ましくは50nm〜10 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは50〜500nm、さらに好ましくは50〜300nmである。

[0143] 本態様における衛生用品としては、特に限定するものではなく、例えば、生理用ナプキン、使い捨ておむつ、失禁パッド、パンティライナー、ペット用シートなどが挙げられる。

[0144] 本態様における衛生用品の構造は、特に限定するものではなく、体液を透過し得る表面シートと、体液の透過を阻止する体液不透過性のバックシート並びに両シートの間に内包された吸収体とからなり、従来周知の構造を有している。表面シート、バックシートおよび吸収体は、従来この種物品に用いられている種々の材質、形状、構造のものを用いることができ、特に限定されるものではない。吸収体は一般的に破碎パルプからなるが、体液吸収性の高分子粒子を混合したものであってもよい。

[0145] 本態様の衛生用品における、前記付与剤の使用方法としては特に限定するものではないが、衛生用品を構成するシートや吸水体に含有させる方法が挙げられ、好ましくは、衛生用品を構成するシートに含有させる方法である。さらに好ましくは、バックシートまたは、バックシートを積層構成するシート層である。

[0146] 本態様に使用される前記付与剤の含有量は、水分呼吸性の観点から、衛生用品中、好ましくは0.001〜30重量%、より好ましくは0.001〜20重量%、さらに好ましくは0.001〜10重量%、さらにより好ましくは0.001〜5重量%である。

[0147] 本態様における衛生用品を構成するシートの製造方法は特に限定するものではなく、従来周知の製造方法でよく、例えば、樹脂フィルムの場合、樹脂原料に、親水剤

、スキンケア材料、保湿剤、着色剤、無機原料、酸化防止剤(老化防止剤)、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤などの各種添加剤を無添加または1種以上添加し、さらに前記付与剤を加えて混練し、Tダイ法やインフレーション法などの常法のフィルム成形法で製膜してフィルム化した後、このフィルムを常法の延伸方法により一軸方向もしくは二軸方向に延伸することにより所望のシートを得ることができる。不織布の場合は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリエチレン／ポリプロピレン複合体からなり、繊維の表面に添加剤をコーティングすることにより得ることができる。

[0148] 親水剤としては、グリセリン、グリセリン脂肪酸エステル、親油型モノオレイン酸グリセリン、親油型モノステアリン酸グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、モノオレイン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、モノラウリン酸ポリエチレングリコールなどがあげられる。スキンケア材料として化粧品に配合される配合剤が好適であり、例えば、マカデミアンナッツ油コレステリル誘導体、マカデミアンナッツ油脂肪酸フィトステリル、ジ(コレステリル、オクチルドデシル)N-ラウロイル-L-グルタミン酸エステルなどの保湿剤、炭酸カルシウム、酸化亜鉛などのパウダー類や、アロエエキス、ヨモギエキス、キトサン、シルクパウダーなどがあげられる。

[0149] 特に、表面シートは、使用者の肌と直接接触するため、肌に優しい樹脂フィルムまたは不織布からなる表面材で形成するのが好ましいが、これに限られるものではなく、従来この種体液吸収用物品のために用いられている全ての表面材が使用可能である。肌に優しい樹脂フィルムとしては、化粧品原料から選択される添加剤が配合された単層若しくは二層の構造体からなり、体液を表面側から吸収体側に良好に移行させるための小さな孔が多数形成された穴あきフィルムの構造を有するものが好適である。単層のフィルム樹脂は、フィルムへの成形性、機械的強度、柔軟性などの点からポリエチレンが好適であり、二層の場合には肌側のフィルム層をポリエチレンとし、吸収体側のフィルム層をポリエチレンとエチレン酢酸ビニル共重合体の混合体としたものが最も適している。二層構造のフィルムは、肌側に位置するフィルム層に添加剤を配合する。エチレン酢酸ビニル共重合体の配合は、フィルムに柔軟性をもたらすと共に、ヒートシール性を向上させ低い温度でのヒートシールが可能となるため、吸収性物品への製造時に熱による他の素材への影響を防止することが可能となる。

- [0150] 樹脂フィルムへの添加剤の配合は、練り込みの手段により適用される。穴あきフィルムは、孔の径が小さい場合、液のスムーズな移行を困難とするため、親水剤を配合して移行性の向上を図ることが好ましい。バックシートして好適なフィルムは、ポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂に炭酸カルシウム、硫化第一鉄、亜鉛華などを混合配合してフィルム化し、フィルムを延伸することによりポリオレフィンと粉体の界面に空隙を生じさせたものが、水は通さないが水蒸気は通す機能を有し、衛生用品に求められるムレ防止のための通気性を備えているため好ましい。
- [0151] 態様4 合成樹脂を含有する組成物
- 本態様の合成樹脂を含有する組成物は、前記付与剤を含有する。
- [0152] 本態様に使用される多孔質シリカの細孔の平均細孔径は、好ましくは1〜10nm、より好ましくは2〜5nmである。
- [0153] 本態様に使用される多孔質シリカの細孔容積は、吸着容量の観点から、好ましくは $0.2\sim 2.0\text{cm}^3/\text{g}$ である。
- [0154] 本態様に使用される多孔質シリカの比表面積は、吸着容量の観点から、好ましくは $400\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $600\sim 1200\text{m}^2/\text{g}$ である。
- [0155] 本態様に使用される多孔質シリカの平均粒子径は、好ましくは $50\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 、より好ましくは $50\sim 500\text{nm}$ 、さらに好ましくは $50\sim 300\text{nm}$ である。
- [0156] 本態様に使用される多孔質シリカは、上記特徴を有することにより、高湿度下で水分を速やかに吸着し、低湿度下で水分を速やかに脱着するという良好な水分呼吸性を有する。
- [0157] 本態様の合成樹脂を含む組成物とは、従来の合成樹脂に加えてさらに前記付与剤を含有する組成物をいう。該組成物は、分散性向上のため、必要に応じ、溶媒、界面活性剤などを含有してもよい。
- [0158] 本態様に使用される合成樹脂は特に限定されず、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂のいずれでもよいが、好ましくは、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミノ酸系樹脂、ポリオレフィン系樹脂およびエポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂が挙げられる。

- [0159] ポリ塩化ビニル樹脂としては、塩化ビニルの単独重合体のほか、例えば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体に塩化ビニルをグラフト重合した共重合体などの塩化ビニル共重合体も含まれる。
- [0160] ポリウレタン樹脂は、ポリイソシアネート(1分子中にイソシアネート基( $-NCO$ )を2個以上持つ化合物)とポリオール(1分子中に活性水素基( $-OH$ や $-NH_2$ )を2個以上持つ化合物)から合成される樹脂である。ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。また、ポリオールとしては、ポリプロピレングリコールおよびその変性体、ポリテトラメチレングリコールおよびその変性体、ポリマーポリオール(ポリプロピレングリコール中でアクリロニトリル/スチレンをラジカル重合したもの)、ポリエーテルポリアミン、縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール、アクリルポリオール、部分鹼化エチレン-酢酸ビニル共重合体、フェノール系ポリオール、含燐ポリオール、ハロゲン含有ポリオールなどが挙げられる。
- [0161] ポリアミド樹脂は、ジカルボン酸とジアミンの重縮合、 $\omega$ -アミノカルボン酸の重縮合、 $\omega$ -アミノカルボン酸からなるラクタムの開環重合などによって合成される樹脂である。テトラメチレンジアミンとアジピン酸塩の重縮合物(ナイロン46)、 $\epsilon$ -カプロラクタムまたは $\epsilon$ -アミノカプロン酸の開環重合物(ナイロン6)、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸塩の重縮合物(ナイロン66)、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸塩の重縮合物(ナイロン610)、ヘキサメチレンジアミンとドデカン二酸塩の重縮合物(ナイロン612)、 $\omega$ -アミノウンデカン酸の開環重合物(ナイロン11)、 $\omega$ -ラウロラクタムまたは $\omega$ -アミノドデカン酸の開環重合物(ナイロン12)などを挙げるができる。
- [0162] ポリエステル樹脂は、二塩基酸あるいは二塩基酸エステルと二価アルコールとの重縮合反応によって得られ、主鎖にエステル結合を持つ樹脂である。二塩基酸としては、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、コハク酸無水物、アジピン

酸、アゼライン酸、セバシン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラブROM無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ヘット酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられ、二塩基酸エステルとしてはテレフタル酸ジメチル、ナフタレンジカルボン酸ジメチルなどが挙げられる。二価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールジヒドロキシプロピルエーテル、1,4-ブタンジオール、シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。

[0163] ポリアクリル酸樹脂とは、主としてアクリル酸、メタクリル酸およびその誘導体の重合体からなる樹脂であり、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリルなどの重合体があり、酢酸ビニル、塩化ビニル、スチレンなどとの共重合体も含まれる。

[0164] ポリアミノ酸樹脂とは、 $\alpha$ -アミノ酸がペプチド結合によって縮重合した重合体のことである。ポリオレフィン系樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブテンなどのオレフィンや、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエンなどのジオレフィンの単独重合体またはこれらの任意の組合せからなる共重合体が挙げられ、具体的には低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどが挙げられる。

[0165] エポキシ樹脂とは、多官能エポキシ化合物と、ジエチレントリアミンやジアミノジフェニルメタンのような多価アミン系硬化剤あるいはビスフェノールAのような多価フェノール化合物もしくは多価アルコール化合物との重合反応で得られる樹脂をいい、例えばエピクロルヒドリンとビスフェノールAとから得られるビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリンとシクロペンタジエンなどの環状脂肪族誘導体とから得られる環状脂肪族型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリンとヒダントインとから得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、多価エポキシ化合物と多価アミン化合物とから得られるエポキシ樹脂、多価エポキシ化合物と多価アルコール化合物とから得られるエポキシ樹脂などが挙げられる。



- [0166] 本態様における合成樹脂は、2種以上を任意の組合せで混合して用いることもできる。
- [0167] 前記付与剤は、多量の水分を素早く吸収するとともに素早い水分放出をする、優れた調湿能を有するとともに、吸湿時における優れた寸法安定性を併せ持つものであり、この付与剤を含有させることにより、結露の生じにくくムレにくい衣料用などとして有用なフィルム、しっとりとした質感や風合いを有する合成皮革などに好適な合成樹脂を含む組成物を得ることができる。
- [0168] 本態様に使用される前記付与剤の添加量は、組成物100重量部に対して、好ましくは0.01〜100重量部、より好ましくは0.1〜50重量部、さらに好ましくは2〜10重量部である。前記付与剤の添加量がこの範囲内にある場合には、当該付与剤を添加した効果が十分に奏され、合成樹脂本来の物性を損なうおそれが低いので好ましい。
- [0169] 本態様においては、さらに合成樹脂製品表面の質感改良のために表面層を微細多孔質化させる場合があり、その場合には適切な気泡形成材を前記組成物に配合するのが好ましい。
- [0170] 表面層を微細多孔質化する方法としては、貧溶媒を用いる湿式法あるいは加温による乾式法などが一般的に用いられる方法として挙げられるが、表面層を微細多孔質化させ得るものであれば特に限定されるものではない。以下に、主な微細多孔質化方法において使用される気泡形成材を列挙する。
- [0171] 加温による乾式法では、気泡形成材として発泡剤が使用される。かかる発泡剤としては、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム、アゾジカルボンアミド、アゾビスホルムアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボン酸バリウム、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N,N'-ジニトロソ-N,N'-ジメチルテレフタルアミド、ベンゼンスルホニルヒドジッド、p-トルエンスルホニルヒドジッド、p,p'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドジッド、p-トルエンスルホニルセミカルバジッド、5-フェニル-1H-テトラゾールなどが挙げられる。これらのうち、重炭酸ナトリウム、アゾジカルボンアミド、アゾビスホルムアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミンが好ましい。
- [0172] 貧溶媒を用いる湿式法においては、使用される溶液中の溶媒も気泡形成材となる

。使用される溶媒としては、水、フルオロカーボン類、塩素系化合物、石油系炭化水素類、エステル類、ケトン類、エーテル類、アルコール類などが挙げられる。

[0173] 塩素系化合物としては、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロベンゼン；石油系炭化水素類としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ピリジン、ヘキサン、石油エーテル；エステル類としては、酢酸エチル、酢酸メチル；ケトン類としてはアセトン；エーテル類としては、ジエチルエーテル；アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどが挙げられるが、これらのうち、水、クロロホルム、またはジクロロベンゼンが好ましい。

[0174] また、潮解性を有する物質を気泡形成材として使用することもできる。即ち、潮解性を有する物質を組成物に添加した後水洗すると、潮解性を有する物質が水に溶出して表面層が微細多孔質となる。潮解性を有する物質としては、塩化カルシウム、水酸化ナトリウム、塩化第二鉄、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどが挙げられるが、塩化カルシウムが好ましい。

[0175] 気泡形成材は、特に限定されるものではないが、通常、前記組成物100重量部に対して、好ましくは0.001〜50重量部の範囲で使用される。気泡形成材が0.001重量部以上である場合は添加の効果が奏され、また、50重量部以下で用いると樹脂強度が低下しすぎないため、好ましい。

[0176] 本態様の組成物には、さらにその目的に応じて所望の特性を付与するため、一般に合成樹脂に添加される公知の物質、すなわち酸化防止剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤などの安定剤、帯電防止剤、難燃剤、潤滑剤、可塑剤および結晶化促進剤、結晶核剤、抗菌剤、その他補強用などの無機充填剤や有機充填剤などを配合することも可能である。また、本態様で用いる合成樹脂として例示した上記合成樹脂以外の他の合成樹脂を配合することも勿論可能である。

[0177] 本態様における組成物は、溶解状態あるいは加熱条件下での熔融状態の合成樹脂に前記付与剤を混合することにより得られる。即ち、溶解状態での混合方法においては、所定の溶媒に溶解した合成樹脂またはそのモノマーもしくはプレポリマーなどに、前記付与剤を所定量添加し、ミキサー、ロールミル、ボールミル、アトライター、サンドグラインダーなどの回転型混練機により混練する方法を採用するのが一般的

である。

- [0178] また、加熱条件下での熔融混合方法については、前記付与剤を他の各成分と共に所定量配合し、ヘンシェル型混合機やVブレンダーやタンブラー型混合機などの一般に知られている混合機にて予備混合した後、この混合物を、単軸混練機や、嚙合同方向回転型、非嚙合同方向回転型、嚙合異方向回転型、非嚙合異方向回転型などの二軸混練機、カレンダー、ペーストコーティングなどによる連続熔融混練方法やロール或いはバンバリーなどのバッチ式熔融混練方法により熔融混練するのが一般的である。熔融混練時の加熱条件については特に限定するものではないが、通常80〜350℃、好ましくは100〜250℃の範囲である。
- [0179] 尚、付与剤の添加時期については特に制限はなく、その組成物の製造方法のどの時点で添加してもよい。例えば、モノマーまたはプレポリマーの段階で添加してそのまま重合に供することもできる。
- [0180] 本態様の組成物は、通常の合成樹脂の成形方法に従って種々の成形品にすることができる。好ましくは、包装材料、被覆材料、衣料用材料、不織布用材料などのフィルム状成形品、織布、編布用などの繊維状物、紙や不織布などの表面に塗布またはラミネートして得られる積層体の一部などとして用いられる。本態様の樹脂組成物の成形加工品は、水分呼吸性に優れ、結露などを生じる恐れが少ない上に、周囲の湿度の変化に対しても寸法変化が少なく高い寸法安定性を有する。
- [0181] このような本態様の組成物の成形加工法は特に限定されるものではなく、それぞれの目的に応じて加工することができる。例えば、成形方法としては射出成形、押出成形、圧縮成形、シート成形、ラミネーション成形、中空成形、真空成形、移送成形、吹込成形、カレンダー加工、注型加工、ペーストコーティング法、粉末成形などを挙げることができる。
- [0182] また、本態様の組成物は、合成皮革の材料として好適に用いることができる。合成皮革の場合は、織布、編布、紙、不織布などの支持体上に、上記気泡形成材などを用いて表面を微細多孔質化させた本態様の組成物からなる層を塗布またはラミネートなどの方法で積層させ、天然皮革状の表面層を形成させる。このような合成皮革の表面層に用いられる合成樹脂としては、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、またはポリウレタ

ンが好ましい。さらに、これらの微細多孔質層の表面に変性ポリアミド、ポリウレタン、ポリアクリル酸誘導体、ポリアミノ酸ブレンド物などの仕上層を付与し、皮革模様に仕上げるのが好ましい。このようにして得られる合成皮革は、水分呼吸性に優れており、しっとりした皮革特有の質感を有するものである。

[0183] 態様5 調湿材料

本態様の調湿材料は、前記付与剤を含有する。

[0184] 本態様に使用される多孔質シリカの細孔の平均細孔径は、好ましくは1〜10nm、より好ましくは2〜5nmである。

[0185] 本態様に使用される多孔質シリカの細孔容積は、吸着容量の観点から、好ましくは $0.2\sim 2.0\text{cm}^3/\text{g}$ である。

[0186] 本態様に使用される多孔質シリカの比表面積は、吸着容量の観点から、好ましくは $400\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $600\sim 1200\text{m}^2/\text{g}$ である。

[0187] 本態様に使用される多孔質シリカの平均粒子径は、好ましくは $50\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 、より好ましくは $50\sim 500\text{nm}$ 、さらに好ましくは $50\sim 300\text{nm}$ である。

[0188] 本態様に使用される多孔質シリカは、上記特徴を有することにより、高湿度下で水分を速やかに吸着し、低湿度下で水分を速やかに脱着するという良好な水分呼吸性を有する。

[0189] 前記付与剤をそのまま使用しても調湿材料として機能するが、内装材や内装材用の塗料、コーティング材などに前記付与剤を添加したものを調湿材料としてもよい。内装材としては、壁紙、タイル、煉瓦、木板、樹脂板、畳などの天井、内壁、床など室内面を構成し得る部材の他、カーテン、ブラインド、ロールスクリーン、絨毯、後付けタイル、衝立てなどの室内面に沿って、あるいは室内空間を仕切るように設けられる部材、また、陶磁器、樹脂、木材などよりなる置物や家具など室内に設置される部材などが挙げられ、好ましくは壁紙である。

[0190] 前記付与剤を種々の材料に添加して調湿材料とする場合、調湿材料における前記付与剤の含有量は、水分呼吸性の観点から、調湿材料中、好ましくは0.01〜60重量%、より好ましくは0.5〜50重量%、さらに好ましくは1〜50重量%、さらにより好ましくは5〜50重量%である。

- [0191] 本態様において、調湿材料は前記付与剤のほか、他のセラミックス原料および／またはフィラーなどを複合化した調湿複合体を含有してもよい。セラミックス原料としては、例えば、カオリナイト、アルミナスラッジ、ベントナイト、セピオライト、ゼオライト、アロフェン(鹿沼土)、クリストバル岩などが挙げられ、また、フィラーとしては、例えば、タルク、パイロフィライト、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、パリゴルスカイト、ガラス繊維、炭素繊維、木質パルプなどが挙げられる。さらに本態様の調湿材料は、芳香剤、安定剤、界面活性剤、滑剤、着色剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、防かび剤、光触媒など、適宜の材料を配合することができる。
- [0192] 本態様の調湿材料は、前記付与剤およびその他の成分を含むスラリーを作製しておき、例えば、不織布や織布、ガラス繊維シート、金属繊維・ガラス繊維複合シート、難燃裏打紙、不燃紙などの紙類、多孔質シート、合成樹脂シート、石膏ボード、パーティクルボード、セラミックパネル、サイディングパネル、ケイ酸カルシウム板コンクリート板、ウレタンフォーム、無機質内装下地材などの基材に塗布して乾燥させるか、またはスラリー中に基材を浸漬したのち引き上げて乾燥させればよい。さらには、前記付与剤およびその他の成分を含むスラリーをパルプなどととも抄紙して、その内部に漉き込んでもよい。樹脂に添加する場合、例えば、モノマーあるいはプレポリマーの段階で添加してそのまま重合に供することもできる。
- [0193] 態様6 創傷用被覆材
- 本態様の創傷用被覆材は、前記付与剤を含有する。
- [0194] 本態様に使用される多孔質シリカの細孔の平均細孔径は、好ましくは1〜10nm、より好ましくは2〜5nmである。
- [0195] 本態様に使用される多孔質シリカの細孔容積は、水分の担持量の観点から、好ましくは $0.2\sim 2.0\text{cm}^3/\text{g}$ である。
- [0196] 本態様に使用される多孔質シリカの比表面積は、好ましくは $400\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $600\sim 1200\text{m}^2/\text{g}$ である。
- [0197] 本態様に使用される多孔質シリカの平均粒子径は、好ましくは $50\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 、より好ましくは $50\sim 500\text{nm}$ 、さらに好ましくは $50\sim 300\text{nm}$ である。
- [0198] 本態様に使用される多孔質シリカは、上記特徴を有することにより、高湿度下で水

分を速やかに吸着し、低湿度下で水分を速やかに脱着するという良好な水分呼吸性を有する。

- [0199] 本態様の創傷用被覆材は、前記付与剤および皮膜形成材を含有する。皮膜形成材として用いることのできる物質としては、人体に害をおよぼさない高分子化合物が挙げられる。製薬材料として安全性が確立された日本薬局方に掲載されている高分子化合物、あるいは化粧品材料として認められた粧原基に掲載された高分子化合物、あるいは医薬部外品として安全性の認められた高分子化合物、食品添加物として安全性が確認された高分子化合物を使用することが好ましいが、人体に対する安全性が確立された高分子化合物であれば、如何なる高分子化合物をも使用することができる。もちろん使用する前に十分な安全性試験を行って配合量を決める必要がある。
- [0200] 好ましくは、皮膜形成材としては、天然由来の多糖類、タンパク質などのポリアミノ酸系化合物、多糖類を化学的に修飾した多糖類誘導体、および合成高分子物質からなる群から選ばれる高分子化合物が用いられる。
- [0201] 天然由来の多糖類としては、例えば、セルロース、アラビアゴム、トラガントガム、グアーガム、ガラクトタン、キャロブガム、ローカストビーングム、カラヤガム、アイリスモス、クインスシード、ゼラチン、セラック、ロジン、ペクチン、寒天、デンプン、グリチルリチン酸、アルゲコロイド、キサントガム、デキストラン、サクシノグルカン、プルラン、カードランなどが挙げられる。
- [0202] 多糖類誘導体としては、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ニトロセルロースなどのセルロース誘導体、カルボキシメチルデンプンナトリウム、ヒドロキシエチルデンプン、ヒドロキシプロピルデンプン、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、エステルガム、結晶セルロースなどが挙げられる。
- [0203] ポリアミノ酸系化合物としては、カゼイン、アルブミン、コラーゲン、ゼラチンなどのタンパク質が挙げられる。合成高分子物質としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミド樹脂、ポリエチレンイミン、シリコン系ではジメチルポリシロキサン、メ

チルフェニルポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン、デカメチルポリシロキサン、ドデカメチルポリシロキサン、テトラメチルテトラハイドロジェンポリシロキサンなどの環状ポリシロキサン、3次元網目構造を形成するポリシロキサン樹脂などが挙げられる。

[0204] これらは単独で用いても、また2種以上組み合わせて用いてもよい。また、皮膜形成材として使用できる高分子化合物は、これらの例示した高分子化合物のみに限定されるものではない。

[0205] また、本態様の創傷用被覆材は、上述した高分子化合物などからなる皮膜形成材を用いる他に、創傷面から前記付与剤が脱落しないようにするために粘着材を含有してもよい。この粘着材も、前記皮膜形成材と同様に人体に対する安全性が確立されたものを使用する。

[0206] 粘着材の具体例としては、アボガド油、アーモンド油、オリーブ油、カカオ油、牛脂、ゴマ油、小麦胚芽油、サフラワー油、シアバター、タートル油、椿油、パーシク油、ヒマシ油、ブドウ油、マカデミアナッツ油、ミンク油、卵黄油、モクロウ、ヤシ油、ローズヒップ油、硬化油などの油脂；オレンジラフィー油、カルナウバロウ、キャンデリラロウ、鯨ロウ、ホホバ油、モンタンロウ、ミツロウ、ラノリン、ラノリン類などのロウ類；流動パラフィン、ワセリン、パラフィン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、スクワランなどの炭化水素；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸、ウンデシレン酸、オキシステアリン酸、リノール酸、ラノリン脂肪酸、合成脂肪酸などの高級脂肪酸；ラウリルアルコール、セチルアルコール、セトステアリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール、ラノリンアルコール、水素添加ラノリンアルコール、オクチルドデカノール、イソステアリルアルコールなどの高級アルコール；コレステロール、ジヒドロコレステロール、フィトステロールなどのステロール類；リノール酸エステル、ミリスチン酸イソプロピル、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、オレイン酸デシル、オレイン酸オクチルドデシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、イソオクタン酸セチル、パルミチン酸セチル、トリミリスチングリセリン、トリ(カプリル・カプリン酸)グリセリン、ジオレイン酸プロピレングリコール、トリイソス

テアリン酸グリセリン、トリイソオクタン酸グリセリン、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、リンゴ酸ジイソステアリルなどの脂肪酸エステル；多価アルコールとして例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、ペンタメチレングリコール、2-ブテン-1,4-ジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコールなどの2価のアルコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオールなどの3価のアルコール；ペンタエリスリトールなどの4価アルコール、キシリトールなどの5価アルコール；ソルビトール、マンニトールなどの6価アルコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ジグリセリン、ポリエチレングリコール、トリグリセリン、テトラグリセリン、ポリグリセリンなどの多価アルコール重合体；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ2-メチルヘキシルエーテル、エチレングリコールイソアミルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテルなどの2価のアルコールアルキルエーテル類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコールブチルエーテルなどの2価アルコールアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエチルア



セテート、エチレングリコールジアジベート、エチレングリコールジサクシネート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノフェニルエーテルアセテートなどの2価アルコールエーテルエステル；キシルアルコール、セラキルアルコール、バチルアルコールなどのグリセリンモノアルキルエーテル、ソルビトール、マルチトール、マルトトリオース、マンニトール、ショ糖、エリスリトール、グルコース、フルクトース、デンプン分解糖、マルトース、キシリトース、デンプン分解糖還元アルコールなどの糖アルコール；グリソリッド、テトラヒドロフルフリルアルコール、POEテトラヒドロフルフリルアルコール、POPブチルエーテル、POP・POEブチルエーテル、トリポリオキシプロピレングリセリンエーテル、POPグリセリンエーテル、POPグリセリンエーテルリン酸、POP・POEペンタエリスリトールエーテルなどが挙げられる。

[0207] さらに、粘着材としてはdl-ピロリドンカルボン酸ナトリウム、乳酸ナトリウム、ソルビトール、ヒアルロン酸ナトリウムなどが挙げられる。さらに、前出の皮膜形成材として示した高分子化合物を粘着材として使用することもできる。また、これらを2種以上組み合わせて配合してもよい。皮膜形成材と粘着材の両方を2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0208] 創傷被覆材にはさらに、アニオン界面活性剤、親油性または親水性非イオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤などの界面活性剤を配合してもよい。

[0209] 親油性非イオン界面活性剤としては、例えば、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノイソステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート、ペンタ-2-エルチヘキシル酸ジグリセロールソルビタン、テトラ-2-エチルヘキシル酸ジグリセロールソルビタンなどのソルビタン脂肪酸エステル類；モノ綿実油脂肪酸グリセリン、モノエルカ酸グリセリン、セスキオレイン酸グリセリン、モノステアリン酸グリセリン、 $\alpha, \alpha'$ -オレイン酸ピログルタミン酸グリセリン、モノステアリン酸グリセリンリンゴ酸などのグリ

セリン(またはポリグリセリン)脂肪酸エステル類;モノステアリン酸プロピレングリコールなどのプロピレングリコール脂肪酸エステル類;硬化ヒマシ油誘導体、グリセリンアルキルエーテルなどが挙げられる。

[0210] 親水性非イオン界面活性剤としては、例えば、POEソルビタンモノオレエート、POE-ソルビタンモノステアレート、POE-ソルビタンモノオレエート、POE-ソルビタンテトラオレエートなどのPOEソルビタン脂肪酸エステル類;POE-ソルビットモノラウレート、POE-ソルビットモノオレエート、POE-ソルビットベンタオレエート、POE-ソルビットモノステアレートなどのPOEソルビット脂肪酸エステル類;POE-グリセリンモノステアレート、POE-グリセリンモノイソステアレート、POE-グリセリントリイソステアレートなどのPOEグリセリン脂肪酸エステル類;POEモノオレエート、POEジステアレート、POEモノジオレエート、システアリン酸エチレングリコールなどのPOE脂肪酸エステル類;POEラウリルエーテル、POEオレイルエーテル、POE-ステアリルエーテル、POEベヘニルエーテル、POE2-オクチルドデシルエーテル、POEコレスタノールエーテルなどのPOEアルキルエーテル類;POEオクチルフエニルエーテル、POEノニルフエニルエーテル、POEジノニルフエニルエーテルなどのPOEアルキルフエニルエーテル類;POE・POPセチルエーテル、POE・POP2-デシルテトラデシルエーテル、POE・POPモノブチルエーテル、POE・POP水添ラノリン、POE・POPグリセリンエーテルなどのPOE・POPアルキルエーテル類;POE・POPエチレンジアミン縮合物類;POEヒマシ油、POE硬化ヒマシ油、POE硬化ヒマシ油モノイソステアレート、POE硬化ヒマシ油トリイソステアレート、POE硬化ヒマシ油モノピログルタミン酸モノイソステアリン酸ジエステル、POE硬化ヒマシ油マレイン酸などのPOEヒマシ油(または硬化ヒマシ油)誘導体;POEソルビットミツロウなどのPOEミツロウ・ラノリン誘導体;ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、脂肪酸イソプロパノールアミドなどのアルカノールアミド;POEプロピレングリコール脂肪酸エステル、POEアルキルアミン、POE脂肪酸アミド、ショ糖脂肪酸エステル、POEノニルフエニルホルムアルデヒド縮合物、アルキルエトキシジメチルアミンオキシド、トリオレイルリン酸などが挙げられる。

[0211] アニオン界面活性剤としては、例えば、セッケン用素地、ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウムなどの脂肪酸セッケン;ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸Kなど

の高級アルキル硫酸エステル塩; POEラウリル硫酸トリエタノールアミン、POEラウリル硫酸ナトリウムなどのアルキルエーテル硫酸エステル塩; ラウロイルサルコシンナトリウムなどのN-アシルサルコシン酸; N-ミリストイル-N-メチルタウリンナトリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタウリッドナトリウム、ラウリルメチルタウリッドナトリウムなどの高級脂肪酸アミドスルホン酸塩; POEオレイルエーテルリン酸ナトリウム、POEステアリルエーテルリン酸などのリン酸エステル塩; ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、モノラウロイルモノエタノールアミドポリオキシエチレンスルホコハク酸ナトリウム、ラウリルポリプロピレングリコールスルホコハク酸ナトリウム酸のスルホコハク酸塩、リニアドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、リニアドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン、リニアドデシルベンゼンスルホン酸などのアルキルベンゼンスルホン酸塩; N-ラウロイルグルタミン酸モノナトリウム、N-ステアロイルグルタミン酸ジナトリウム、N-ミリストイル-L-グルタミン酸モノナトリウムなどのN-アシルグルタミン酸塩; 硬化ヤシ油脂肪酸グリセリン硫酸ナトリウムなどの高級脂肪酸エステル硫酸エステル塩; ロート油などの硫酸化油; POEアルキルエーテルカルボン酸、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、高級脂肪酸エステルスルホン酸塩、二級アルコール硫酸エステル塩、高級脂肪酸アルキロールアミド硫酸エステル酸、ラウロイルモノエタノールアミドコハク酸ナトリウム、N-バルミトイルアスパラギン酸ジトリエタノールアミン、カゼインナトリウムなどが挙げられる。

[0212] カチオン界面活性剤としては、例えば、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウムなどのアルキルトリメチルアンモニウム塩; 塩化ジステアリルジメチルアンモニウムなどのジアルキルジメチルアンモニウム塩; 塩化ポリ(N,N-ジメチル-3,5-メチレンピペリジニウム)、塩化セチルピリジニウムなどのアルキルピリジニウム塩; アルキル四級アンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム基、アルキルイソキノリニウム塩、ジアルキルモリホニウム塩、POEアルキルアミン、アルキルアミン塩、ポリアミン脂肪酸誘導体、アミルアルコール脂肪酸誘導体、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、アクリル酸 $\beta$ -N,N-ジメチル-N-エチルアンモニオエチル酸ビニルピロリドン共重合体、カチオンポリマー誘導体などが挙げられる。

[0213] 両性界面活性剤としては、例えば、2-ウンデシル-N,N,N-(ヒドロキシエチルカルボキシメチル)-2-イミダゾリンナトリウム、2-ココイル-2-イミダゾリニウムヒドロキサイド-1-

カルボキシエチロキシ2ナトリウム塩などの、イミダゾリン系両性界面活性剤、2-ヘプタデシル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルベタイン、アミドベタイン、スルホベタインなどのベタイン系界面活性剤などが挙げられる。その他の界面活性剤としては、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、レシチンおよび酵素分解レシチンなどが挙げられる。

- [0214] 創傷被覆材にはさらに、粉末成分として、タルク、カリオン、雲母、セリサイト、白雲母、金雲母、合成雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、パーミキュライト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、硫酸バリウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、シリカ、ゼオライト、硫酸バリウム、焼成硫酸カルシウム(焼セッコウ)、リン酸カルシウム、弗素アパタイト、ヒドロキシアパタイト、セラミックパウダー、金属石鹼(ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム)、窒化ホウ素、酸化セリウム、メタケイ酸アルミン酸マグネシウム、ケイ酸アルミン酸マグネシウム、アルミニウムハイドロキシクロライド、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム、フェノールスルホン酸アルミニウム、 $\beta$ -ナフトールジスルホン酸アルミニウム、過ホウ酸ナトリウム、アルミニウムジルコニウムオクタクロロハイドレート、アルミニウムジルコニウムペンタクロロハイドレート、アルミニウムジルコニウムテトラクロロハイドレート、アルミニウムジルコニウムトリクロロハイドレート、ジルコニウムハイドレートなどの無機粉末；ポリアミド樹脂粉末(ナイロン粉末)、ポリエチレン粉末、ポリメタクリル酸メチル粉末、ポリスチレン粉末、スチレンとアクリル酸の共重合体樹脂粉末、ポリ四弗化エチレン粉末、ポリプロピレン、キチン、キトサン、セルロース粉末などの有機粉末などを配合してもよい。

- [0215] また、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムなどの無機白色顔料；酸化鉄(ベンガラ)、チタン酸鉄などの無機赤色系顔料； $\gamma$ -酸化鉄などの無機褐色系顔料；黄酸化鉄、黄土などの無機黄色系顔料；黒酸化鉄、カーボンブラック、低次酸化チタン

などの無機黒色系顔料;マンゴバイオレット、コバルトバイオレットなどの無機紫色系顔料;酸化クロム、水酸化クロム、チタン酸コバルトなどの無機緑色系顔料;群青、紺青などの無機青色系顔料;酸化チタンコーテッドマイカ、オキシ塩化ビスマス、酸化チタンコーテッドオキシ塩化ビスマス、酸化チタンコーテッドタルク、着色酸化チタンコーテッドマイカ、魚鱗箔などのパール顔料;アルミニウムパウダー、銅パウダーなどの金属粉末顔料;赤色201号、赤色202号、赤色204号、赤色205号、赤色220号、赤色226号、赤色228号、赤色405号、橙色203号、橙色204号、黄色205号、黄色401色、および青色404号などの有機顔料;赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色227号、赤色230号、赤色401号、赤色505号、橙色205号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、緑色3号および青色1号などのジルコニウム、バリウムまたはアルミニウムレーキ顔料;クロロフィル、 $\beta$ -カロチンなどの天然色素などを配合することもできる。

- [0216] さらに、用途に応じて化膿を防ぐ薬剤、消毒剤、局所麻酔剤、鎮痛剤、皮膚形成促進剤、副腎皮質ホルモン剤、抗生物質、酸化亜鉛末、硫黄粉末、酸化チタン末、タルク、カオリン、マイカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、保湿剤、低級アルコール、香料、防腐剤、抗菌剤、酸化防止剤、皮膚収れん剤、ビタミン類、胎盤抽出物、エラスチン、コラーゲン、アロエ抽出物、桃の葉抽出物、ハマメリス水、ヘチマ水、カモミラエキス、カンゾウエキスなどの薬剤あるいは添加剤を適宜配合して用いることができる。
- [0217] 本態様の創傷被覆材は、前記付与剤、皮膜形成材および必要に応じて用いる各種配合成分を、公知の方法で適宜混合することにより得ることができる。混合の方法は特に限定されず、例えばニーダー、ミキサー、インペラー攪拌機などを使用することができる。
- [0218] 本態様の創傷被覆材では、前記付与剤は創傷被覆材中の0.1〜30重量%含有されることが好ましい。前記付与剤の含有量が0.1重量%以上であれば、当該付与剤を添加した効果が奏され、また、30重量%以下であれば、創傷被覆材が厚くなりすぎず剥がれも生じにくく、傷のムレを引き起こしにくいので好ましい。
- [0219] 本態様の創傷被覆材は、エアロゾルを用いた噴霧式塗布用被覆材として調製する

ことができる。噴霧式塗布用被覆材としては、創傷面に噴霧して使用できるものであれば特に限定されるものではなく、また多価アルギン酸金属塩粒子の他に、液化石油ガス、無水ケイ酸、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートなどを配合することができる。

[0220] その他に本態様の創傷被覆材は、使用態様に応じて乳液状、懸濁液状、クリーム状などに調製し、手指あるいは器具を用いて創傷面に塗布して使用することもできる。

[0221] いずれの場合も、前記付与剤を含有する皮膜が形成され、創傷を被覆、保護する。形成された創傷被覆膜は傷口から浸出した体液を速やかに吸収し、水分を放散するので創傷面は速やかに乾燥し、治癒に至る。尚、本態様の創傷被覆材により創傷面上に形成される皮膜の厚みは、通常10～1000  $\mu\text{m}$ 程度である。

[0222] 態様7 絶縁基体または半導体装置用被覆材

本発明の絶縁基体または半導体装置用被覆材は、前記付与剤を含有する。

[0223] 本態様における絶縁基体とは、プリモールドタイプの半導体装置において、半導体素子を収容するための凹部を有する部分をいい、被覆材とは、モールドタイプの半導体装置において、半導体素子、基体および外部リード端子を被覆する部分をいう。

[0224] 本態様に使用される多孔質シリカの細孔の平均細孔径は、水の吸着量および吸着持続性の観点から、好ましくは0.8～10nmである。

[0225] 本態様に使用される多孔質シリカの細孔容積は、多孔質シリカへの水の吸着量の観点から、好ましくは0.2～2.0 $\text{cm}^3/\text{g}$ 、より好ましくは0.3～1.5 $\text{cm}^3/\text{g}$ である。

[0226] 本態様に使用される多孔質シリカの比表面積は、水の吸着量の観点から、好ましくは600～2000 $\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは800～2000 $\text{m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは900～1500 $\text{m}^2/\text{g}$ である。

[0227] 本態様に使用される多孔質シリカの平均粒子径は、好ましくは50nm～50  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは300nm～30  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは500nm～10  $\mu\text{m}$ である。

[0228] 本態様の絶縁基体または半導体装置用被覆材における前記付与剤の含有量は、絶縁基体または被覆材の耐湿性および曲げ強度を向上させる観点から、好ましくは5～80重量%、より好ましくは10～70重量%である。

- [0229] 本態様の絶縁基体または半導体装置用被覆材は、前記付与剤のほか、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの樹脂、種々の添加剤などを含有する。
- [0230] 添加剤としては、例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール、カルナウバロウ、シランカップリング剤、三酸化アンチモンなどが挙げられる。
- [0231] 本態様の絶縁基体または半導体装置用被覆材は、例えば、上記成分を混合して調製することができる。
- [0232] 本態様の絶縁基体は、例えば、前記混合物を所定型内に注入した後、150〜200℃で熱硬化させることにより作製される。
- [0233] 本発明における被覆材は、例えば、前記混合物を半導体素子、基体、外部リード端子などが設置された治具内に注入した後、180℃程度の温度、100kgf/mm<sup>2</sup>程度の圧力を加えて熱硬化させることにより作製される。
- [0234] 以上のようにして作製された絶縁基体および被覆材は、それぞれプリモールドタイプの半導体装置およびモールドタイプの半導体装置に使用することができる。
- [0235] 態様8 化粧料
- 本発明の化粧料は、前記付与剤を含有する。
- [0236] 本態様における化粧料としては、例えば、制汗剤、パウダーファンデーション、油性ファンデーション、乳化型ファンデーション、ほほ紅、白粉、アイブロウ、アイシャドー、アイライナー、マスカラ、口紅、ネイルカラーなどのメイクアップ化粧料、ボディーパウダーなどのボディー化粧料、クリーム、乳液、ローション、日焼け止め化粧料などの基礎化粧料が挙げられる。化粧料が制汗剤である場合、制汗剤の様式としては、エアゾール式、スティック式、ロールオン式などが挙げられ、中でもエアゾール式が好ましい。
- [0237] 本態様に使用される多孔質シリカの細孔の平均細孔径は、水分呼吸性の観点から、好ましくは0.8〜10nm、より好ましくは0.8〜5nm、さらに好ましくは0.8〜4nmである。
- [0238] 本態様に使用される多孔質シリカの細孔容積は、水分呼吸性の観点から、好ましくは0.2〜3.0cm<sup>3</sup>/g、より好ましくは0.5〜3.0cm<sup>3</sup>/gである。
- [0239] 本態様に使用される多孔質シリカの比表面積は、水分呼吸性の観点から、好ましくは600〜2000m<sup>2</sup>/g、より好ましくは800〜2000m<sup>2</sup>/g、さらに好ましくは900〜2000m<sup>2</sup>/gで

ある。

- [0240] 本態様に使用される多孔質シリカの平均粒子径は、好ましくは50nm〜50 $\mu$ m、より好ましくは50nm〜30 $\mu$ m、さらに好ましくは50nm〜5 $\mu$ m、さらにより好ましくは50nm〜3 $\mu$ m、さらにより好ましくは50nm〜1 $\mu$ m、さらにより好ましくは50〜500nmである。
- [0241] 本態様に使用される多孔質シリカは、上記特徴を有することにより、高湿度下で水分を速やかに吸着し、低湿度下で水分を速やかに脱着するという良好な水分呼吸性を有する。
- [0242] 本態様の化粧料における前記付与剤の含有量は、水分呼吸性の観点から、好ましくは0.1〜70重量%、より好ましくは1〜60重量%、さらに好ましくは1〜30重量%、さらにより好ましくは1〜20重量%であり、さらにより好ましくは1〜10重量%である。
- [0243] 本態様の化粧料は、前記付与剤のほか、化粧料の調製において通常使用される添加剤、防腐剤、香料などを含有する。例えば、添加剤としては、クロルヒドロキシアルミニウム、タルク、イソプロピルミリステート、ジメチルエーテル、マイカ、酸化チタン、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、メチルフェニルポリシロキサン、トリオクタン酸グリセリル、スクワラン、ワセリンなどが挙げられる。
- [0244] 本態様の化粧料は、例えば、当該分野で公知の方法により調製することができる。例えば、エアゾール式制汗剤の場合、前記付与剤および添加剤を混合して耐圧容器に充填して調製することができ、パウダーファンデーションの場合、前記付与剤および添加剤を混合して、粉碎して篩過し、金皿に圧縮成型して調製することができる。
- [0245] 態様9 インクジェット記録媒体
- 本発明のインクジェット記録媒体用塗工組成物(以下、単に塗工組成物ともいう)は、前記付与剤を含有する。
- [0246] 本態様に使用される多孔質シリカの細孔の平均細孔径は、カール制御特性の観点から、好ましくは0.8〜10nm、より好ましくは0.8〜5nm、さらに好ましくは0.8〜4nmである。
- [0247] 本態様に使用される多孔質シリカの細孔容積は、カール制御特性の観点から、好ましくは0.2〜3.0cm<sup>3</sup>/g、より好ましくは0.5〜3.0cm<sup>3</sup>/gである。



- [0248] 本態様に使用される多孔質シリカの比表面積は、カール制御特性の観点から、好ましくは $600\sim 2000\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $800\sim 2000\text{m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $900\sim 2000\text{m}^2/\text{g}$ である。
- [0249] 本態様に使用される多孔質シリカの平均粒子径は、好ましくは $50\text{nm}\sim 50\mu\text{m}$ 、より好ましくは $50\text{nm}\sim 30\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $50\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 、さらにより好ましくは $50\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ 、さらにより好ましくは $50\text{nm}\sim 3\mu\text{m}$ 、さらにより好ましくは $50\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 、さらにより好ましくは $50\sim 500\text{nm}$ である。
- [0250] 本態様に使用される多孔質シリカは、上記特徴を有することにより、高湿度下で水分を速やかに吸着し、低湿度下で水分を速やかに脱着するという良好な水分呼吸性を有する。
- [0251] 本態様のインクジェット記録媒体における前記付与剤の含有量は、カール制御特性の観点から、好ましくは $0.1\sim 70$ 重量%、より好ましくは $1\sim 60$ 重量%、さらに好ましくは $1\sim 30$ 重量%である。
- [0252] 本態様のインクジェット記録媒体は、支持体に前記付与剤を含む塗布組成物を塗工することにより調製することができる。
- [0253] 支持体としては、例えば、紙、ポリマーシート、ポリマーフィルム、布などが挙げられる。
- [0254] 支持体に塗工する塗布組成物は、前記付与剤のほか、当該分野で公知の硬膜剤、染料固着剤、着色染料、着色顔料、分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動変性剤、帯電防止剤、消泡剤、浸透剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などを含有する。該組成物は、前記付与剤およびその他の薬剤を混合して調製することができる。
- [0255] 該塗布組成物における前記付与剤の含有量は、カール制御特性、インク吸収性、耐光性および耐水性の向上の観点から、好ましくは $1\sim 99$ 重量%である。
- [0256] 支持体への塗布組成物の塗工は、特に限定されないが、例えば、スピンコート法、ロールコート法、ブレードコート法、エアナイフコート法、ゲートロールコート法、バーコート法、サイズプレス法、スプレーコート法、グラビアコート法、カーテンコート法、ロードブレードコート法、リップコート法、スリットダイコート法など、従来より公知の塗工方

法を用いて行うことができる。

[0257] 本態様の塗工組成物は、例えば、前記付与剤とその他の薬剤を混合して調製することができる。

[0258] 態様10 合成繊維を含む組成物

本発明の合成繊維を含む組成物は、前記付与剤を含有する。

[0259] 本態様における合成繊維としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ乳酸などのポリエステル、ナイロン6、ナイロン66などのポリアミド、アクリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタンなど、それらの共重合体、ブレンド体からなる繊維が挙げられるが、汎用性の観点から、ポリエステル、ポリアミドが好ましい。

[0260] 本態様に使用される多孔質シリカの細孔の平均細孔径は、水分呼吸性の観点から、好ましくは0.8〜10nm、より好ましくは0.8〜5nm、さらに好ましくは0.8〜4nmである。平均細孔径が0.8nm以上であれば、低湿度領域においては水蒸気の吸着が飽和しにくく、高湿度領域においては十分な吸湿性能を発揮することができる。また、平均細孔径が10nm以下であれば、毛管凝縮の起こる相対湿度が高くなりすぎることがなく、十分な吸湿性能を発揮することができる。

[0261] 本態様に使用される多孔質シリカの細孔容積は、水分呼吸性の観点から、好ましくは0.2〜3.0cm<sup>3</sup>/g、より好ましくは0.5〜3.0cm<sup>3</sup>/gである。

[0262] 本態様に使用される多孔質シリカの比表面積は、水の吸着量の観点から、好ましくは600〜2000m<sup>2</sup>/g、より好ましくは800〜2000m<sup>2</sup>/g、さらに好ましくは900〜2000m<sup>2</sup>/gである。

[0263] 本態様に使用される多孔質シリカの平均粒子径は、好ましくは50nm〜50μm、より好ましくは50nm〜30μm、さらに好ましくは50nm〜10μm、さらにより好ましくは50nm〜5μm、さらにより好ましくは50nm〜3μm、さらにより好ましくは50nm〜1μm、さらにより好ましくは50〜500nmである。

[0264] 本態様に使用される多孔質シリカは、上記特徴を有することにより、高湿度下で水分を速やかに吸着し、低湿度下で水分を速やかに脱着するという良好な水分呼吸性を有する。

- [0265] 本態様の合成繊維を含む組成物における前記付与剤の含有量は、水分呼吸性の観点から、好ましくは0.1〜70重量%、より好ましくは1〜60重量%であり、さらに好ましくは1〜30重量%であり、さらにより1〜10重量%である。
- [0266] 本態様の合成繊維を含む組成物は、例えば、当該分野で公知の方法により調製することができる。例えば、前記付与剤と合成繊維を混練して調製することができ、またこの調製物を熔融紡糸、延伸することもでき、さらにこの調製物を経糸および緯糸に用いて平織りを作製後、常法に従い精錬、中間セット、アルカリ減量などの処理を行い、各用途に適した形態に調製することができる。
- [0267] 以上のようにして調製された合成繊維を含む組成物は、シャツ、パンツ、ジャケット、スーツ、ブラウス、セーター、ブルゾン、インナー、靴下、ストッキングなどの一般衣料、ウインドブレーカーなどのスポーツ衣料、作業着、ユニホーム、手袋、インナーカップの他、フィルター、カーシート、壁用シート、テント、鞆、スポーツバックなどの産業、住宅、レジャー用資材の他、カツラ、ウィグ、帽子、財布に使用することができる。

### 実施例

- [0268] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。
- [0269] 細孔の形状は全自動X線回折装置(RINT ULTIMA II 理学電機株式会社製)により測定した。平均細孔径、細孔容積および比表面積は窒素吸着等温線から算出した。平均粒子径はレーザー回折式粒子径分布測定装置(HELOS&RODOS SYMPATEC社製)により測定した。d値は、全自動X線回折装置(RINT ULTIMA II 理学電機株式会社製)により測定した。また、一次粒子の様子は、透過型電子顕微鏡(JEM-200CX JEOL社製)により観察した。さらに多孔質シリカのクロロフィル吸着量を以下のようにして測定した。
- [0270] クロロフィル吸着量試験
- 多孔質シリカ1gを0.1%NaOHエタノール溶液100mLに入れ、室温で5分間攪拌した。その後、多孔質シリカを取り出し、アルカリを除去するためにエタノールで洗浄し、乾燥してアルカリ処理多孔質シリカを得た。クロロフィルaのベンゼン溶液2mL(クロロフィル濃度:20mM)にアルカリ処理多孔質シリカ100mgを添加し、25℃で30分間振とう

した。その後、7000rpmで20分間遠心分離を行い、上清を採取した。上清中のクロロフィルaの量を、分光光度計 (HITACHI Spectrometer U-2000) を用いて測定した。多孔質シリカを添加する前のクロロフィルaの量から上清中のクロロフィルaの量を減じて、多孔質シリカのクロロフィル吸着量とした。

[0271] 多孔質シリカの製造例1-1

日本化学工業社製の粉末珪酸ソーダ ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.00$ ) 50gを界面活性剤であるオクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド [ $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ ] の0.1M水溶液1000mLに分散させ、70℃で3時間攪拌しながら加熱した。その後、70℃で加熱・攪拌しながら、2Nの塩酸を添加して、分散液のpHを8.5に下げ、さらに70℃で3時間加熱・攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000mLに分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40℃で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカA-1を得た。

[0272] 得られた多孔質シリカA-1には、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカA-1のBJH法より求めた平均細孔径は2.7nm、BJH法より求めた細孔容積は1.13cm<sup>3</sup>/g、平均粒子径は380nm、BET法より求めた比表面積は941m<sup>2</sup>/gであった。また、細孔の60%以上が細孔径分布曲線における最大のピークを示す細孔の±40%の範囲内であった。

[0273] 多孔質シリカの製造例1-2

日本化学工業社製の粉末珪酸ソーダ ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.00$ ) を700℃で6時間、空气中で焼成し、 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  の結晶を得た。得られた結晶50gをイオン交換水500mLに分散させ、25℃において3時間攪拌した後、濾過により固形分を回収して層状シリケートである湿潤カネマイト50g(乾燥物換算)を得た。このカネマイトを乾燥することなく、界面活性剤であるオレイル硫酸エステルナトリウムの0.1M水溶液1000mLに分散させ、70℃で3時間攪拌しながら加熱した。その後、70℃で加熱・攪拌しながら、2Nの塩酸を添加して、分散液のpHを8.5に下げ、さらに70℃で3時間加熱・攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000mLに分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40℃で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒

素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカB-1を得た。

[0274] 得られた多孔質シリカB-1には、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカB-1のBJH法より求めた平均細孔径は2.9nm、BJH法より求めた細孔容積は $1.09\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均粒子径は350nm、BET法より求めた比表面積は $932\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0275] 多孔質シリカの製造例1-3

ポリエチレングリコール2g、イオン交換水15gおよび2N塩酸60mLを80℃で攪拌し分散させた後、テトラエトキシシラン(TEOS)4.25gを添加し、80℃で12時間攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000mLに分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40℃で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカC-1を得た。

[0276] 得られた多孔質シリカC-1には、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカC-1の平均細孔径は2.8nm、細孔容積は $1.02\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均粒子径は300nm、比表面積は $928\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0277] 多孔質シリカの製造例1-4

N,N,N-トリメチル-1-ヘキサデシルアンモニウムクロリド29重量%溶液を水酸化物-ハロゲン化物交換樹脂に接触させて調製した水酸化セチルトリメチル(CTMA)溶液100gを、テトラメチルアンモニウム(TMA)シリケート(シリカ10%)水溶液100gに攪拌しながら混合した。遊離水約6重量%と水和結合水約4.5重量%を含み、極限粒子径が約 $0.02\mu\text{m}$ の沈降性水和シリカであるハイシル(HiSil)25gを添加した。得られた混合物を90℃で1日間反応させた。得られた固体生成物を濾過して回収し、40℃で乾燥させた。次に生成物を540℃の窒素中で1時間、続いて空气中で6時間焼成することにより多孔質シリカD-1を得た。

[0278] 得られた多孔質シリカD-1には、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカD-1のBJH法より求めた平均細孔径は3.9nm、BJH法より求めた細孔容積は $1.15\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均粒子径は $1.1\mu\text{m}$ 、BET法より求めた比

表面積は $945\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、細孔の60%以上が細孔径分布曲線における最大のピークを示す細孔の $\pm 40\%$ の範囲内であった。

[0279] 多孔質シリカの製造例1-5

ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム2g、イオン交換水15g、2N塩酸60mLを80°Cで攪拌し分散させた後、テトラエトキシシラン(TEOS)4.25gを添加し、80°Cで12時間攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000mLに分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40°Cで24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450°Cで3時間加熱した後、空气中550°Cで6時間焼成することにより多孔質シリカE-1を得た。

[0280] 得られた多孔質シリカE-1は、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカE-1のBJH法より求めた平均細孔径は3.9nm、BJH法より求めた細孔容積は $1.15\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均粒子径は $5.1\mu\text{m}$ 、BET法より求めた比表面積は $945\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0281] 多孔質シリカの製造例1-6

ポリエチレン脂肪酸エステル2g、イオン交換水15gおよび2N塩酸60mLを80°Cで攪拌し分散させた後、テトラエトキシシラン(TEOS)4.25gを添加し、80°Cで12時間攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000mLに分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40°Cで24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450°Cで3時間加熱した後、空气中550°Cで6時間焼成することにより多孔質シリカF-1を得た。

[0282] 得られた多孔質シリカF-1には、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカF-1のBJH法より求めた平均細孔径は2.8nm、BJH法より求めた細孔容積は $1.02\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均粒子径は $5.3\mu\text{m}$ 、BET法より求めた比表面積は $928\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0283] 多孔質シリカの製造例1-7

ポリグリセリン2g、イオン交換水15g、2N塩酸60mLを80°Cで攪拌し分散させた後、テトラエトキシシラン(TEOS)4.25gを添加し、80°Cで12時間攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000mLに分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回

繰り返した後40℃で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカG-1を得た。

[0284] 得られた多孔質シリカG-1は、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカG-1のBJH法より求めた平均細孔径は2.6nm、BJH法より求めた細孔容積は0.99cm<sup>3</sup>/g、平均粒子径は5.8 μm、BET法より求めた比表面積は913m<sup>2</sup>/gであった。

[0285] 多孔質シリカの製造例1-8

日本化学工業社製の粉末珪酸ソーダ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.00$ ) 50gを界面活性剤であるベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド $[\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$ の0.1M水溶液1000mLに分散させ、70℃で3時間攪拌しながら加熱した。その後、70℃で加熱・攪拌しながら、2Nの塩酸を添加して、分散液のpHを8.5に下げ、さらに70℃で3時間加熱・攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000mLに分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40℃で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカH-1を得た。

[0286] 得られた多孔質シリカH-1には、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカH-1のBJH法より求めた平均細孔径は4.0nm、BJH法より求めた細孔容積は1.15cm<sup>3</sup>/g、平均粒子径は3.1 μm、BET法より求めた比表面積は1041m<sup>2</sup>/gであった。また、細孔の60%以上が細孔径分布曲線における最大のピークを示す細孔の±40%の範囲内であった。また、X線回折によりd値4.9nmに相当する回折角度に強いピークが1本確認され、このピークの50%より大きい相対強度で1.0nmより小さいd値に相当する回折角度にピークは観察されなかった。また多孔質シリカH-1は、200〜500nmの一次粒子が凝集していた。多孔質シリカH-1のクロロフィル吸着量は23.1mgであった。

[0287] 多孔質シリカの製造例1-9

ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド $[\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$  10.5gをイオン交換水500mLに、アエロジル(300CF-5、AEROSIL製) 4.1gとNaOH25.4gをイオン交換水

500mLにそれぞれ分散させて、70℃に昇温した。その後、両溶液を混合して70℃で3時間攪拌した後、2Nの塩酸を添加して、分散液のpHを8.5に下げ、さらに70℃で3時間加熱・攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000mLに分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40℃で4日間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中570℃で6時間焼成することにより多孔質シリカI-1を得た。

[0288] 得られた多孔質シリカI-1には、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカI-1のBJH法より求めた平均細孔径は4.5nm、BJH法より求めた細孔容積は $1.14\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均粒子径は510nm、BET法より求めた比表面積は $1052\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、細孔の60%以上が細孔径分布曲線における最大のピークを示す細孔の±40%の範囲内であった。また、X線回折によりd値5.0nmに相当する回折角度に強いピーク1本確認され、このピークの50%より大きい相対強度で1.0nmより小さいd値に相当する回折角度にピークは観察されなかった。また多孔質シリカI-1は、50nm前後の一次粒子が凝集していた。多孔質シリカI-1のクロロフィル吸着量は27.8mgであった。

[0289] 多孔質シリカの製造例1-10

ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド $[\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$ の0.1M水溶液100gを、テトラメチルアンモニウム(TMA)25%水溶液100gに攪拌しながら混合した。遊離水約6重量%と水和結合水約4.5重量%を含み、極限粒子径が約 $0.02\mu\text{m}$ の沈降性水和シリカであるハイシル(HiSil)25gを添加した。得られた混合物を静置型オートクレーブ中で150℃にて24時間反応させた。得られた固体生成物を濾過して回収し、40℃で24時間乾燥させた。次に生成物を450℃の窒素中で3時間、続いて空气中で550℃にて6時間焼成することにより多孔質シリカJ-1を得た。

[0290] 得られた多孔質シリカJ-1には、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカJ-1のBJH法より求めた平均細孔径は4.1nm、BJH法より求めた細孔容積は $1.01\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均粒子径は $4.9\mu\text{m}$ 、BET法より求めた比表面積は $876\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、細孔の60%以上が細孔径分布曲線における最大のピークを示す細孔の±40%の範囲内であった。また、X線回折によりd値5.1nmに相当



する回折角度に強いピークが1本確認され、このピークの50%より大きい相対強度で1.0nmより小さいd値に相当する回折角度にピークは観察されなかった。また多孔質シリカJ-1は、200〜500nmの一次粒子が凝集していた。多孔質シリカJ-1のクロロフィル吸着量は7.5mgであった。

[0291] 多孔質シリカの製造例1-11

乳化剤としてポリグリセリン脂肪酸エステル(ポリグリセリンの平均重合度3以上、炭素数18の脂肪酸2分子をエステル化した縮合物がポリグリセリンにエステル化されたポリグリセリン脂肪酸エステル、太陽化学株式会社製)1gを製造例1-1および1-8〜10で得られた多孔質シリカA-1、H-1、I-1およびJ-1 20gに添加混合し乳化剤を含有する多孔質シリカK-1、L-1、M-1およびN-1 21gを得た。

[0292] 多孔質シリカの製造例1-12

乳化剤としてポリグリセリン脂肪酸エステル(ポリグリセリンの平均重合度3以上、炭素数18の脂肪酸2分子をエステル化した縮合物がポリグリセリンにエステル化されたポリグリセリン脂肪酸エステル、太陽化学株式会社製)0.7g、酵素分解レシチン(太陽化学社製、サンレシチンA-1)0.3gを製造例1-1および1-8〜10で得られた多孔質シリカA-1、H-1、I-1およびJ-1 20gに添加混合し乳化剤を含有する多孔質シリカO-1、P-1、Q-1およびR-1 21gを得た。

[0293] 多孔質シリカの製造例2-1

日本化学工業社製の粉末珪酸ソーダ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.00$ )50gを界面活性剤であるオクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$ の0.1M水溶液1000mLに分散させ、70℃で3時間攪拌しながら加熱した。その後、70℃で加熱・攪拌しながら、2Nの塩酸を添加して、分散液のpHを8.5に下げ、さらに70℃で3時間加熱・攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000mLに分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40℃で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカA-2を得た。

[0294] 得られた多孔質シリカA-2には、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカA-2のBJH法より求めた平均細孔径は2.7nm、

BJH法より求めた細孔容積は $1.05\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均粒子径は $380\text{nm}$ 、BET法より求めた比表面積は $941\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、細孔の60%以上が細孔径分布曲線における最大のピークを示す細孔の $\pm 40\%$ の範囲内であった。また、X線回折によりd値 $3.7\text{nm}$ に相当する回折角度に強いピークが1本確認され、このピークの50%より大きい相対強度で $1.0\text{nm}$ より小さいd値に相当する回折角度にピークは観察されなかった。

[0295] 多孔質シリカの製造例2-2

日本化学工業社製の粉末珪酸ソーダ ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.00$ ) を $700^\circ\text{C}$ で6時間、空气中で焼成し、 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の結晶を得た。得られた結晶 $50\text{g}$ をイオン交換水 $500\text{mL}$ に分散させ、 $25^\circ\text{C}$ において3時間攪拌した後、濾過により固形分を回収して層状シリケートである湿潤カネマイト $50\text{g}$  (乾燥物換算)を得た。このカネマイトを乾燥することなく、界面活性剤であるオレイル硫酸エステルナトリウムの $0.1\text{M}$ 水溶液 $1000\text{mL}$ に分散させ、 $70^\circ\text{C}$ で3時間攪拌しながら加熱した。その後、 $70^\circ\text{C}$ で加熱・攪拌しながら、 $2\text{N}$ の塩酸を添加して、分散液のpHを $8.5$ に下げ、さらに $70^\circ\text{C}$ で3時間加熱・攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水 $1000\text{mL}$ に分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後 $40^\circ\text{C}$ で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中 $450^\circ\text{C}$ で3時間加熱した後、空气中 $550^\circ\text{C}$ で6時間焼成することにより多孔質シリカB-2を得た。

[0296] 得られた多孔質シリカB-2は、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカB-2のBJH法より求めた平均細孔径は $2.9\text{nm}$ 、BJH法より求めた細孔容積は $1.07\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均粒子径は $350\text{nm}$ 、BET法より求めた比表面積は $932\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、X線回折によりd値 $3.8\text{nm}$ に相当する回折角度に強いピーク1本確認され、このピークの50%より大きい相対強度で $1.0\text{nm}$ より小さいd値に相当する回折角度にピークは観察されなかった。

[0297] 多孔質シリカの製造例2-3

ポリエチレングリコール $2\text{g}$ 、イオン交換水 $15\text{g}$ および $2\text{N}$ 塩酸 $60\text{mL}$ を $80^\circ\text{C}$ で攪拌し分散させた後、テトラエトキシシラン (TEOS)  $4.25\text{g}$ を添加し、 $80^\circ\text{C}$ で12時間攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水 $1000\text{mL}$ に分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後 $40^\circ\text{C}$ で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、

窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカC-2を得た。

- [0298] 得られた多孔質シリカC-2には、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカC-2のBJH法より求めた平均細孔径は2.8nm、BJH法より求めた細孔容積は $1.03\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均粒子径は300nm、BET法より求めた比表面積は $928\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、X線回折によりd値3.6nmに相当する回折角度に強いピークが1本確認され、このピークの50%より大きい相対強度で1.0nmより小さいd値に相当する回折角度にピークは観察されなかった。

- [0299] 多孔質シリカの製造例2-4

N,N,N-トリメチル-1-ヘキサデシルアンモニウムクロリド29重量%溶液を水酸化物-ハロゲン化物交換樹脂に接触させて調製した水酸化セチルトリメチル(CTMA)溶液100gを、テトラメチルアンモニウム(TMA)シリケート(シリカ10%)水溶液100gに攪拌しながら混合した。遊離水約6重量%と水和結水約4.5重量%を含み、極限粒子径が約 $0.02\mu\text{m}$ の沈降性水和シリカであるハイシル(HiSil)25gを添加した。得られた混合物を90℃で1日間反応させた。得られた固体生成物を濾過して回収し、40℃で乾燥させた。次に生成物を540℃の窒素中で1時間、続いて空气中で6時間焼成することにより多孔質シリカD-2を得た。

- [0300] 得られた多孔質シリカD-2には、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカD-2のBJH法より求めた平均細孔径は3.9nm、BJH法より求めた細孔容積は $1.05\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均粒子径は $1.1\mu\text{m}$ 、BET法より求めた比表面積は $945\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、細孔の60%以上が細孔径分布曲線における最大のピークを示す細孔の±40%の範囲内であった。また、X線回折によりd値4.9nmに相当する回折角度に強いピークが1本確認され、このピークの50%より大きい相対強度で1.0nmより小さいd値に相当する回折角度にピークは観察されなかった。

- [0301] 多孔質シリカの製造例2-5

ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム2g、イオン交換水15g、2N塩酸60mLを80℃で攪拌し分散させた後、テトラエトキシシラン(TEOS)4.25gを添加し、80℃で12時間攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000mLに分散させ攪拌した。こ

の濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40℃で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカE-2を得た。

[0302] 得られた多孔質シリカE-2は、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカE-2のBJH法より求めた平均細孔径は3.9nm、BJH法より求めた細孔容積は1.07cm<sup>3</sup>/g、平均粒子径は5.1 μm、BET法より求めた比表面積は945m<sup>2</sup>/gであった。また、X線回折によりd値5.0nmに相当する回折角度に強いピークが1本確認され、このピークの50%より大きい相対強度で1.0nmより小さいd値に相当する回折角度にピークは観察されなかった。

[0303] 多孔質シリカの製造例2-6

製造例1-8と同様に多孔質シリカF-2を得た。得られた多孔質シリカF-2の物性は多孔質シリカH-1と同じである。

[0304] 多孔質シリカの製造例2-7

製造例1-9と同様に多孔質シリカG-2を得た。得られた多孔質シリカG-2の物性は多孔質シリカI-1と同じである。

[0305] 多孔質シリカの製造例2-8

製造例1-10と同様に多孔質シリカH-2を得た。得られた多孔質シリカH-2の物性は多孔質シリカJ-1と同じである。

[0306] 多孔質シリカの製造例2-9

乳化剤としてポリグリセリン脂肪酸エステル(ポリグリセリンの平均重合度3以上、炭素数18の脂肪酸2分子をエステル化した縮合物がポリグリセリンにエステル化されたポリグリセリン脂肪酸エステル、太陽化学株式会社製)1gを製造例2-1および2-6-8で得られた多孔質シリカA-2、F-2、G-2およびH-2 20gに添加混合し乳化剤を含有する多孔質シリカI-2、J-2、K-2およびL-2 21gを得た。

[0307] 多孔質シリカの製造例2-10

乳化剤としてポリグリセリン脂肪酸エステル(ポリグリセリンの平均重合度3以上、炭素数18の脂肪酸2分子をエステル化した縮合物がポリグリセリンにエステル化されたポリグリセリン脂肪酸エステル、太陽化学株式会社製)0.7g、酵素分解レシチン(太陽

化学社製、サンレンチンA-1) 0.3gを製造例2-1および2-6〜8で得られた多孔質シリカA-2、F-2、G-2およびH-2 20gに添加混合し乳化剤を含有する多孔質シリカM-2、N-2、O-2およびP-2 21gを得た。

[0308] 多孔質シリカの製造例3-1

製造例1-8と同様に多孔質シリカA-3を得た。得られた多孔質シリカA-3の物性は多孔質シリカH-1と同じである。

[0309] 多孔質シリカの製造例3-2

製造例1-9と同様に多孔質シリカB-3を得た。得られた多孔質シリカB-3の物性は多孔質シリカI-1と同じである。

[0310] 多孔質シリカの製造例3-3

日本化学工業社製の粉末珪酸ソーダ ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.00$ ) 50gを界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムクロリド [ $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ ] の0.1M水溶液1000mLに分散させ、70℃で3時間攪拌しながら加熱した。その後、70℃で加熱・攪拌しながら、2Nの塩酸を添加して、分散液のpHを8.5に下げ、さらに70℃で3時間加熱・攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000mLに分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40℃で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカC-3を得た。

[0311] 得られた多孔質シリカC-3には、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカC-3のBJH法より求めた平均細孔径は2.7nm、BJH法より求めた細孔容積は $0.94\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均粒子径は $2.9\mu\text{m}$ 、BET法より求めた比表面積は $941\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、細孔の60%以上が細孔径分布曲線における最大のピークを示す細孔の±40%の範囲内であった。また、X線回折によりd値3.7nmに相当する回折角度に強いピークが1本確認され、このピークの50%より大きい相対強度で1.0nmより小さいd値に相当する回折角度にピークは観察されなかった。また多孔質シリカC-3は、200〜500nmの一次粒子が凝集していた。多孔質シリカC-3のクロロフィル吸着量は20.8mgであった。

[0312] 多孔質シリカの製造例3-4

日本化学工業社製の粉末珪酸ソーダ ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.00$ ) 50gを界面活性剤である n-デシルトリメチルアンモニウムクロリド [ $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ ] の0.1M水溶液1000mLに分散させ、70℃で3時間攪拌しながら加熱した。その後、70℃で加熱・攪拌しながら、2Nの塩酸を添加して、分散液のpHを8.5に下げ、さらに70℃で3時間加熱・攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000mLに分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40℃で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカD-3を得た。

- [0313] 得られた多孔質シリカD-3には、透過型電子顕微鏡観察により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカD-3のBJH法より求めた平均細孔径は1.7nm、BJH法より求めた細孔容積は $0.50\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均粒子径は $2.8\mu\text{m}$ 、BET法より求めた比表面積は $943\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、細孔の60%以上が細孔径分布曲線における最大のピークを示す細孔の $\pm 40\%$ の範囲内であった。また、X線回折によりd値3.2nmに相当する回折角度に強いピークが1本確認され、このピークの50%より大きい相対強度で1.0nmより小さいd値に相当する回折角度にピークは観察されなかった。また多孔質シリカD-3は、200～500nmの一次粒子が凝集していた。

[0314] 多孔質シリカの製造例3-5

N,N,N-トリメチル-1-ヘキサデシルアンモニウムクロリド29重量%溶液を水酸化物-ハロゲン化物交換樹脂に接触させて調製した水酸化セチルトリメチル (CTMA) 溶液100gを、テトラメチルアンモニウム (TMA) シリケート (シリカ10%) 水溶液100gに攪拌しながら混合した。遊離水約6重量%と水和結合水約4.5重量%を含み、極限粒子径が約 $0.02\mu\text{m}$ の沈降性水和シリカであるハイシル (HiSil) 25gを添加した。得られた混合物を90℃で1日間反応させた。得られた固体生成物を濾過して回収し、40℃で乾燥させた。次に生成物を540℃の窒素中で1時間、続いて空气中で6時間焼成することにより多孔質シリカE-3を得た。

- [0315] 得られた多孔質シリカE-3には、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカE-3のBJH法より求めた平均細孔径は2.7nm、BJH法より求めた細孔容積は $0.93\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均粒子径は $3.9\mu\text{m}$ 、BET法より求めた比

表面積は $881\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、細孔の60%以上が細孔径分布曲線における最大のピークを示す細孔の $\pm 40\%$ の範囲内であった。また、X線回折によりd値 $3.8\text{nm}$ に相当する回折角度に強いピークが1本確認され、このピークの50%より大きい相対強度で $1.0\text{nm}$ より小さいd値に相当する回折角度にピークは観察されなかった。また多孔質シリカE-3は、 $200\sim 500\text{nm}$ の一次粒子が凝集していた。多孔質シリカE-3のクロロフィル吸着量は $6.1\text{mg}$ であった。

[0316] 多孔質シリカの製造例3-6

製造例1-10と同様に多孔質シリカF-3を得た。得られた多孔質シリカF-3の物性は多孔質シリカJ-1と同じである。

[0317] 製造例3-7

エタノール $10\text{g}$ に乳化剤としてポリグリセリン脂肪酸エステル(ポリグリセリンの平均重合度3以上、炭素数18の脂肪酸2分子をエステル化した縮合物がポリグリセリンにエステル化されたポリグリセリン脂肪酸エステル、太陽化学株式会社製)  $1\text{g}$ を溶解させた溶液を製造例3-1-6で得られた多孔質シリカA-3、B-3、C-3、D-3、E-3、F-3に各 $20\text{g}$ 添加・混合した後、ロータリーエバポレーターにて溶媒(エタノール)を濃縮除去し乳化剤を含有する多孔質シリカG-3、H-3、I-3、J-3、K-3、L-3  $21\text{g}$ を得た。

[0318] 多孔質シリカの製造例3-8

乳化剤としてポリグリセリン脂肪酸エステル(ポリグリセリンの平均重合度3以上、炭素数18の脂肪酸2分子をエステル化した縮合物がポリグリセリンにエステル化されたポリグリセリン脂肪酸エステル、太陽化学株式会社製)  $1\text{g}$ を製造例3-1-2で得られた多孔質シリカA-3、B-3  $20\text{g}$ に添加混合し乳化剤を含有する多孔質シリカM-3、N-3  $21\text{g}$ を得た。

[0319] 多孔質シリカの製造例3-9

乳化剤としてポリグリセリン脂肪酸エステル(ポリグリセリンの平均重合度3以上、炭素数18の脂肪酸2分子をエステル化した縮合物がポリグリセリンにエステル化されたポリグリセリン脂肪酸エステル、太陽化学株式会社製)  $0.7\text{g}$ 、酵素分解レシチン(太陽化学社製、サンレシチンA-1)  $0.3\text{g}$ を製造例3-1-2で得られた多孔質シリカA-3、B-3  $20\text{g}$ に添加混合し乳化剤を含有する多孔質シリカO-3、P-3  $21\text{g}$ を得た。

## [0320] 多孔質シリカの製造例3-10

ポリグリセリン脂肪酸エステル代わりにショ糖脂肪酸エステル(結合脂肪酸70%、炭素数18の脂肪酸のモノエステル20%、炭素数18のジ・トリ・ポリエステル80%、HLB:3、三菱化学フーズ株式会社製)を使用した以外は製造例3-8と同じ方法で、乳化剤を含有する多孔質シリカQ-3、R-3 21gを得た。

## [0321] 実施例1-1 通気性シート

直鎖状低密度ポリエチレン45重量%およびステアリン酸で表面処理が施された炭酸カルシウム55重量%からなる組成物100重量部に対して、上記製造例1-1で得られた多孔質シリカA-1 5重量%、二酸化珪素系粘土鉱物としてカオリン( $\text{SiO}_2$ :52重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :42重量%、 $\text{TiO}_2$ :2重量%、その他:4重量%)5重量部を添加してなるポリエチレン樹脂組成物(ポリオレフィン系樹脂組成物)を準備し、このポリエチレン樹脂組成物を熔融製膜した後、延伸して、無数の微細な連続孔を有するポリエチレン樹脂製通気性シートを作製した。

## [0322] 実施例1-2 吸収性シート

上記製造例1-1で得られた多孔質シリカA-1を使用して、吸収性シートを製造した。通気性基材として、パルプ繊維よりなる坪量 $45\text{g}/\text{m}^2$ の不織布に、多孔質シリカA-1 85gと、スチレン-アクリル共重合樹脂エマルジョンからなるバインダ15gとを攪拌混合してなる塗液を乾燥重量で $30\text{g}/\text{m}^2$ となる様に含浸塗工して乾燥し、吸収性シートを作製した。

## [0323] 実施例1-3 通液性シート

上記製造例1-1で得られた多孔質シリカA-1を使用して、通液性シートを製造した。通気性基材として、ポリエステル繊維よりなる坪量 $45\text{g}/\text{m}^2$ の不織布に、多孔質シリカA-1 85gと、スチレン-アクリル共重合樹脂エマルジョンからなるバインダ15gとを攪拌混合してなる塗液を乾燥重量で $30\text{g}/\text{m}^2$ となる様に含浸塗工して乾燥し、吸収性シートを作製した。

## [0324] 実施例1-4 食品包材用シート

上記実施例1-1〜3で得られたシートを積層一体化して、食品包材用シートを作製した。



## [0325] 実施例1-5 食品用包材

製造例1-4で得られた食品包材用シートを袋状に加工して、本願発明の食品用包材を作製した。この袋の中に揚げあがったポテトフライ100gを入れて開封部を絞り、電子レンジで3分間加熱したところ、袋の内面に水の結露も油の付着も見られなかった。このため、ポテトフライの食感のカラッとしたものとなった。また、同様に冷凍シュウマイを袋の内容物として、同様にして加熱試験を行ったところ、シュウマイは表面のベタツキがなく、蒸しあがった。

## [0326] 実施例1-6 食品用包材

実施例1-1〜4において、多孔質シリカA-1の代わりに多孔質シリカH-1、I-1、J-1、L-1、M-1、N-1、P-1、Q-1もしくはR-1または無水ケイ酸(平均粒子径 $30\mu\text{m}$ 、平均細孔径 $6.5\text{nm}$ 、比表面積 $450\text{m}^2/\text{g}$ 、クロロフィル吸着量 $0.1\text{mg}$ )を用いて通気性シート、吸収性シートおよび通液性シートを製造し、食品包材用シートを製造した。実施例1-5と同様に食品用包材を作製し、内容物を冷凍シュウマイとして同様の加熱試験を行った。シュウマイの表面のベタツキ具合をベタツキのない方から10-1の10段階で評価し、50検体平均を求めた。その結果を表1に示す。

## [0327] [表1]

表 1

	ベタツキ具合
多孔質シリカ H-1	7.4
多孔質シリカ I-1	8.7
多孔質シリカ J-1	5.2
多孔質シリカ L-1	7.9
多孔質シリカ M-1	9.3
多孔質シリカ N-1	5.3
多孔質シリカ P-1	8.3
多孔質シリカ Q-1	9.5
多孔質シリカ R-1	5.6
無水ケイ酸	1.2

## [0328] 試験例2-1

前記製造例で得られた多孔質シリカの濾過助剤としての性能評価として、市販ビールにおけるタンパク質吸着能や、濾過によるその他成分の評価を行なった。本発明

の濾過助剤と、市販のシリカゲルおよび活性炭について、以下の方法により性能を比較した。

[0329] (1) 市販ビールおよび濾過助剤の前処理

本発明の濾過助剤と、市販の活性炭(商品名:F-SH50;フジサワ化成株式会社製)、市販のシリカゲル(商品名:カープレックスBS-304;塩野義製薬株式会社製)を、120℃で1時間加熱して活性化した。市販ビールは、室温で1時間脱気し、その1リットルに対し、活性化した濾過助剤を50g添加して1時間攪拌、これをフィルター濾過した。

[0330] (2) SASPL (Saturated ammonium sulfate precipitation limit;飽和硫酸アンモニウム沈殿限界) 値によるタンパク質の吸着能

濾過した市販ビール50mLに、室温で50%飽和硫酸アンモニウムを攪拌しながら滴下し、660nmにおける濁度を測定し、濁度が急上昇する点の硫酸アンモニウム滴下量をSASPL値とした。SASPL値が大きいほど、混濁の原因タンパク質が少なく、すなわち、この成分への濾過助剤の吸着除去性能が高いことを示す。

[0331] (3) 起泡性の比較

濾過した市販ビール20mLを、室温で1時間攪拌し、ビール液面に形成された泡層を定規で測定した。泡層が厚いほど、起泡性タンパク質が多く、すなわち、この成分への濾過助剤の吸着除去性能が低いことを示す。

[0332] (4) 呈味性の比較

濾過した市販ビール35mLを、味覚センサー(商品名:味覚認識装置SA402B;株式会社インテリジェントセンサーテクノロジー社製)で呈味性を評価した。呈味性が高いほど、ホップに由来する苦味成分が多く、すなわち、この成分への濾過助剤の吸着除去性能が低いことを示す。

[0333] [表2]

表 2

濾過助剤	SASPL 値	起泡性 (mm)	呈味性 (苦味(%))
無添加	11-14	10.0	100
多孔質シリカ A-1	30-34	9.0	72
多孔質シリカ B-1	25-28	8.0	70
市販の活性炭	18-20	5.0	69
市販のシリカゲル	15-17	7.0	63

[0334] 以上の結果より、本発明の多孔質シリカは濾過助剤として優れた性質を持つことがわかった。

[0335] 試験例2-2

多孔質シリカH-1、I-1、J-1、L-1、M-1、N-1、P-1、Q-1またはR-1を用いて試験例2-1と同様の試験を行った。その結果を表3に示す。

[0336] [表3]

表 3

濾過助剤	SASPL 値	起泡性 (mm)	呈味性 (苦味(%))
多孔質シリカ H-1	35-38	9.1	75
多孔質シリカ I-1	50-52	9.7	77
多孔質シリカ J-1	26-28	7.8	70
多孔質シリカ L-1	38-40	9.1	74
多孔質シリカ M-1	54-56	9.7	76
多孔質シリカ N-1	28-30	7.9	69
多孔質シリカ P-1	40-42	9.2	74
多孔質シリカ Q-1	56-58	9.7	76
多孔質シリカ R-1	29-31	8.1	68

[0337] 実施例3-1

直鎖状低密度ポリエチレン45重量%およびステアリン酸で表面処理が施された炭酸カルシウム55重量%からなる組成物1kgに対して、多孔質シリカA-1 50g、二酸化珪素系粘土鉱物としてカオリン( $\text{SiO}_2$ :52重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :42重量%、 $\text{TiO}_2$ :2重量%、

その他:4重量%)50gを添加してなるポリエチレン樹脂組成物を準備し、このポリエチレン樹脂組成物を溶融製膜した後、延伸して、無数の微細な連続孔を有するポリエチレン樹脂製フィルムを作製した。

[0338] 実施例3-2

図1に示すような構成の生理用ナプキンを、上記ポリエチレン樹脂製フィルムを通気性バックシートとして用い、ポリオレフィン系樹脂製メッシュフィルムを液体透過性トップシートとして用い、パルプを吸収部材として用いて、生理用ナプキンを作製した。

[0339] 実施例3-3

多孔質シリカA-1を100gとしたこと以外は実施例3-2の場合と同様にして、生理用ナプキンを作製した。

[0340] 比較例3-1

多孔質シリカA-1の代わりにシリカ(塩野義製薬株式会社製カープレックス)50gを用いたこと以外は実施例3-1の場合と同様にしてポリエチレン樹脂製フィルムを作製し、実施例3-2の場合と同様に生理用ナプキンを作製した。

[0341] 比較例3-2

多孔質シリカA-1の代わりに活性炭50gを用いたこと以外は実施例3-1の場合と同様にしてポリエチレン樹脂製フィルムを作製し、実施例3-2の場合と同様に生理用ナプキンを作製した。

[0342] 試験例3-1

生理中の女性に実際に装着してもらい、使用感を比較した。予め意識調査を行い生理時の臭いに敏感な女性25名にモニターとして選出した。各モニターに、実施例3-2-3および比較例3-1-2で得られた生理用ナプキンを、各4枚ずつ使用してもらった。4枚の生理用ナプキンのうち2枚を経血の多い日(1-3日目)に使用し、残り2枚を経血が少なくなってから(4日目以降)使用した。各生理用ナプキンは2時間以上装着した。そして、以下の場面で臭いおよびムレ感をどのように感じたかを、以下の基準で評価してもらった。なお、使用したナプキンについての素材などは、被験者に知らせずに行った。

<経血の多い日>

(a) ナプキンを装着後、1時間以上経過後の装着中の臭い

(b) ナプキンを外すときの臭い

<経血が少なくなってから>

(c) ナプキンを装着後、1時間以上経過後の装着中の臭い

(d) ナプキンを外すときの臭い

評価基準(臭い)

1点・・・臭いがしない。

2点・・・わずかに臭いがするが気にならない。

3点・・・やや不快な臭いがする。

4点・・・不快な臭いがする。

評価基準(ムレ)

1点・・・ムレ感がしない。

2点・・・わずかにムレ感がするが気にならない。

3点・・・やや不快なムレ感がする。

4点・・・不快なムレ感がする。

[0343] [表4]

表 4

項目	評価時期		実施例 3-2	実施例 3-3	比較例 3-1	比較例 3-2
臭い	多い日	(a)装着中	1.6	1.5	3.1	2.8
		(b)外すとき	2.0	1.8	3.5	3.2
	少ない日	(c)装着中	1.4	1.4	3.6	3.2
		(d)外すとき	1.6	1.5	3.8	3.5
ムレ感	多い日	(a)装着中	1.8	1.6	3.0	2.9
		(b)外すとき	2.0	1.8	3.5	3.3
	少ない日	(c)装着中	1.4	1.3	3.5	3.5
		(d)外すとき	1.5	1.4	3.7	3.8

[0344] 表4に示す結果から明らかなように、実施例3-2、3-3の生理用ナプキン(本発明品)は、比較例の生理用ナプキンに比して、制臭効果が高く、臭いがしないか或いは臭いが気にならないレベルまで制臭されており、また、ムレ感も気にならないレベルまで低減されていることが判った。

## [0345] 試験例3-2

多孔質シリカとしてH-1、I-1、J-1、L-1、M-1、N-1、P-1、Q-1またはR-1を用いた以外は実施例3-3と同様に生理用ナプキンを作製し、試験例3-1と同様に試験を行った。その結果を表5に示す。

## [0346] [表5]

表 5

項目	評価時期		多孔質シリカ								
			H-1	I-1	J-1	L-1	M-1	N-1	P-1	Q-1	R-1
臭い	多い日	(a)装着中	1.4	1.1	2.5	1.3	1.1	2.3	1.3	1.0	2.2
		(b)外すとき	1.8	1.2	2.8	1.7	1.1	2.5	1.6	1.0	2.3
	少ない日	(c)装着中	1.3	1.2	2.3	1.3	1.2	2.2	1.3	1.0	2.1
		(d)外すとき	1.4	1.2	2.2	1.3	1.2	2.1	1.3	1.0	2.0
ムレ感	多い日	(a)装着中	1.5	1.1	2.6	1.4	1.1	2.5	1.3	1.0	2.3
		(b)外すとき	1.8	1.2	2.8	1.6	1.1	2.7	1.5	1.0	2.6
	少ない日	(c)装着中	1.2	1.1	2.3	1.2	1.1	2.1	1.2	1.0	2.0
		(d)外すとき	1.3	1.2	2.5	1.2	1.1	2.3	1.2	1.0	2.1

## [0347] 実施例3-4

実施例3-1で得られたポリエチレン樹脂製フィルムを通気性バックシートとして用い、ポリオレフィン系樹脂製メッシュフィルムを液体透過性トップシートとして用い、パルプを吸収部材として用いて、使い捨ておむつを作製した。

## [0348] 以下の実施例および比較例における水分呼吸性の評価方法は次の通りである。

## [水分呼吸性の試験方法]

以下の実施例で得られるシート状物から、20mm×20mmの試験片を切り出し、20%の相対湿度雰囲気下に100時間放置して実験試料とした。この実験試料を、95%の相対湿度雰囲気下に放置して、自重に対する水分含有量(95%RH)を測定した。さらに、実験試料を95%の相対湿度雰囲気下に放置した後、20%の相対湿度雰囲気下に100時間放置して自重に対する水分含有量(20%RH)を測定した。

## [0349] 実施例4-1〜3 ポリ塩化ビニル樹脂への適用

ポリ塩化ビニル樹脂製シートの製造合成樹脂としてポリ塩化ビニル樹脂(PVC; 平均重合度=1020)100重量部、可塑剤としてDOP(フタル酸ジ2-エチルヘキシル)50重量部、気泡形成剤(発泡剤)としてアゾジカルボンアミド1.5重量部、Ba-Zn複合安定

剤 (Ba、Znの脂肪酸塩とエポキシ化合物との混合物) 3重量部からなる配合物に、上で製造した多孔質シリカA-1を表6に記載した量添加した。

[0350] 上記配合物を室温下でよく混練して得たペースト状のものを、加熱プレスにて予備加熱 (130℃にて30分) 後、220℃にて1分間加熱して、150mm×150mm×1mmのシートを成形した。得られたシートから20mm×20mm×1mmの試験片を切り出して試料とし、水分呼吸性を評価した。評価結果を表6に示す。

[0351] 比較例4-1-2

多孔質シリカを添加しなかった以外は実施例4-1-3と同様の操作・評価を行った (比較例4-1)。また、多孔質シリカの代わりにコラーゲン (平均粒径7  $\mu$  mの合成皮革用コラーゲン粒子) を表6に記載した量添加した以外は実施例4-1-3と同様の操作・評価を行った (比較例2)。評価結果を表6に示す。

[0352] 実施例4-4-6: ポリウレタン樹脂への適用例

ポリエーテルポリオール (平均分子量=3000) 100重量部、ジフェニルメタンジイソシアネート (純MDI) 40重量部、水3重量部、第3級アミン0.2重量部、安定剤としてオクチル酸第1錫0.2重量部からなる配合物に、製造例1-1で得られた多孔質シリカA-1を表6に記載した量添加した。

[0353] 上記配合物をよく混合したものを、加熱プレスにて予備加熱 (130℃にて30分) 後、180℃にて15分間加熱して、150mm×150mm×1mmのシートを成形した。得られたポリウレタン (PU) シートから20mm×20mm×1mmの試験片を切り出して試料とし、水分呼吸性の評価を行った。評価結果を表6に示す。

[0354] 比較例4-3-4

比較例4-1-2と同様に多孔質シリカ未添加のもの (比較例4-3)、および多孔質シリカの代わりにコラーゲンを表6に記載した量添加したもの (比較例4-4) に代えた以外は、実施例4-4-6と同様の操作・評価を行った。評価結果を表6に示す。

[0355] 実施例4-7-8: ポリオレフィン系樹脂への適用例

粉末状の低密度ポリエチレン (LPDE; 平均重合度=1300、平均粒子径=約40  $\mu$  m) 100重量部に対し、減粘剤として0.5重量部の脂肪族モノカルボン酸縮合物 (商品名チラバゾールH-40: 太陽化学株式会社製)、および製造例1-1で得られた多孔質シ

リカA-1の表6に記載した量を添加し、これを140℃で熔融混練したものを、エクストルーダー（東芝機械社製）を用いて180℃でTダイスから押し出し成形を行った。巾50mm、厚さ1mmのフィルムを得、そのフィルムより20mm×20mmの試験片を切り出して試料とし、水分呼吸性を評価した。評価結果を表6に示す。

[0356] 比較例4-5-6

比較例4-1-2と同様にして多孔質シリカ未添加のもの（比較例4-5）および多孔質シリカの代わりにコラーゲンを添加したもの（比較例4-6）に代えた以外は、実施例4-7-8と同様の操作・評価を行った。評価結果を表6に示す。

[0357] 実施例4-9-10:ポリアミノ酸樹脂への適用例

ポリアミノ酸樹脂（PAA; 平均重合度＝2000）のジメチルホルムアミド溶液（固形分10％）に、製造例1-1で得られた多孔質シリカA-1を表6に記載した量添加した。上記配合物をよく混ぜ合わせた後、ガラス板上にキャストした。これより、20mm×20mm×1mmの試験片を切り出して試料とし、水分呼吸性の評価を行った。評価結果を表6に示す。

[0358] 比較例4-7-8

多孔質シリカ未添加のもの（比較例4-7）および多孔質シリカの代わりにコラーゲンを添加したもの（比較例4-8）に代えた以外は、実施例4-9-10と同様の操作・評価を行った。評価結果を表6に示す。

[0359] 実施例4-11-12:ポリアクリル酸系樹脂への適用例

ポリアクリロニトリル樹脂（PAN; 平均分子量50000）の粉末100重量部をジメチルホルムアミド1000重量部に溶解させた。この溶液に製造例1-1で得られた多孔質シリカA-1を表6に示す量添加して攪拌し、均一に混練した。

[0360] この溶液をドクターナイフコーターを用いてテフロン（登録商標）板上に流延した。60℃で8時間、次いで80℃減圧下で8時間乾燥し、厚さ1mmのフィルムを得た。これを20mm×20mmに切り出して試料とし、水分呼吸性の評価を行った。評価結果を表6に示す。

[0361] 比較例4-9-10

多孔質シリカ未添加のもの（比較例4-9）および多孔質シリカの代わりにコラーゲン



を添加したもの(比較例4-10)に代えたこと以外は、実施例4-11〜12と同様の操作・評価を行った。評価結果を表6に示す。

[0362] 実施例4-13〜14:ポリアクリル酸系樹脂への適用例

固形分濃度50%のアクリル樹脂ワニス(PA;商品名ヒタロイド1206、日立化成工業株式会社製)30gを酢酸エチル10g、メチルイソブチルケトン10g、イソプロピルアルコール10g、ブチルセロソルブ5g、トルエン30g、およびジオクチルフタレート5gと混合した。この混合液に製造例1-1で得られた多孔質シリカA-1を表6に記載した量添加して均一に混合した。

[0363] この溶液を、ドクターナイフコーターを用いて銅板上に流延し、60°Cで乾燥した。塗膜厚さは100  $\mu$ mであった。銅板に付着した膜は、銅板ごと切断し、20mm×20mmの切版を得てこれを試料とし、水分呼吸性の評価を行った。評価結果を表6に示す。

[0364] <比較例4-11〜12>

多孔質シリカ未添加のもの(比較例4-11)および多孔質シリカの代わりにコラーゲンを添加したもの(比較例4-12)に代えたこと以外は、実施例4-13〜14と同様の操作・評価を行った。評価結果を表6に示す。

[0365] [表6]

表 6

	樹脂	添加成分		水分含有量	
		種類	添加量	95% RH	25% RH
実施例 4-1	PVC	多孔質シリカ	0.1	2.5	2.0
実施例 4-2	PVC	多孔質シリカ	2.0	5.5	1.5
実施例 4-3	PVC	多孔質シリカ	10.0	7.5	2.0
比較例 4-1	PVC	なし	0.0	2.0	1.0
比較例 4-2	PVC	コラーゲン	2.0	4.5	1.5
実施例 4-4	PU	多孔質シリカ	0.1	10.5	10.0
実施例 4-5	PU	多孔質シリカ	2.0	12.5	7.0
実施例 4-6	PU	多孔質シリカ	10.0	15.5	10.0
比較例 4-3	PU	なし	0.0	9.5	8.0
比較例 4-4	PU	コラーゲン	2.0	11.0	8.0
実施例 4-7	LPDE	多孔質シリカ	10.0	5.0	1.0
実施例 4-8	LPDE	多孔質シリカ	50.0	25.0	5.0
比較例 4-5	LPDE	なし	0.0	0.1	0.1
比較例 4-6	LPDE	コラーゲン	10.0	3.0	1.0
実施例 4-9	PAA	多孔質シリカ	10.0	13.0	3.0
実施例 4-10	PAA	多孔質シリカ	50.0	35.0	7.0
比較例 4-7	PAA	なし	0.0	8.0	2.0
比較例 4-8	PAA	コラーゲン	10.0	10.0	3.5
実施例 4-11	PAN	多孔質シリカ	10.0	8.0	1.0
実施例 4-12	PAN	多孔質シリカ	50.0	27.0	5.5
比較例 4-9	PAN	なし	0.0	2.3	0.5
比較例 4-10	PAN	コラーゲン	10.0	6.0	1.5
実施例 4-13	PA	多孔質シリカ	10.0	7.5	1.0
実施例 4-14	PA	多孔質シリカ	50.0	28.0	6.5
比較例 4-11	PA	なし	0.0	2.0	0.2
比較例 4-12	PA	コラーゲン	10.0	5.0	2.0

[0366] (注1)

PVC:ポリ塩化ビニル樹脂

PU:ポリウレタン樹脂

LDPE:低密度ポリエチレン樹脂

PAA:ポリアミノ酸樹脂

PAN:ポリアクリロニトリル樹脂

PA:アクリル樹脂

(注2)

改良剤の添加量

PVC:PVC樹脂100重量部に対する添加量

PU:ポリオール/MDI混合物100重量部に対する添加量

LDPE:LDPE100重量部に対する添加量

PAA:PAA100重量部に対する添加量

PAN:PAN100重量部に対する添加量

PA:PA100重量部に対する添加量

[0367] 実施例4-15～23および比較例4-13～14

多孔質シリカとしてH-1、I-1、J-1、L-1、M-1、N-1、P-1、Q-1またはR-1(実施例4-15～23)あるいは多孔質シリカの代わりに無水ケイ酸(平均粒子径 $30\mu\text{m}$ 、平均細孔径 $6.5\text{nm}$ 、比表面積 $450\text{m}^2/\text{g}$ )(比較例4-13)またはゼオライト(平均粒子径 $0.6\text{nm}$ 、比表面積 $380\text{m}^2/\text{g}$ )(比較例4-14)を用いた以外は実施例4-3と同様にポリ塩化ビニル樹脂に適用した。その結果を表7に示す。

[0368] [表7]

表 7

	樹脂	添加成分		水分含有量	
		種類	添加量	95% RH	25% RH
実施例 4-15	PVC	多孔質シリカ H-1	10.0	8.1	2.5
実施例 4-16		多孔質シリカ I-1		10.1	3.1
実施例 4-17		多孔質シリカ J-1		5.1	2.2
実施例 4-18		多孔質シリカ L-1		8.5	2.6
実施例 4-19		多孔質シリカ M-1		10.7	3.3
実施例 4-20		多孔質シリカ N-1		5.3	2.3
実施例 4-21		多孔質シリカ P-1		8.8	2.8
実施例 4-22		多孔質シリカ Q-1		10.9	3.4
実施例 4-23		多孔質シリカ R-1		5.4	2.4
比較例 4-13		無水ケイ酸		3.2	1.2
比較例 4-14		ゼオライト		3.5	1.3

[0369] 実施例5-1 調湿材料の製造

製造例1-1で得られた多孔質シリカA-1を調湿材料とした。その水分呼吸性を評価し、その結果を図2に示す。これは、相対湿度20%の雰囲気下であらかじめ乾燥させたサンプルを95%の相対湿度雰囲気下に置いて重量変化を記録し、平衡状態になった時点で(95%の相対湿度雰囲気下に置いてから100時間後)、再び20%の相対湿度雰囲気下に移して、重量変化を記録した結果をグラフにしたものである。比較のため、粒状充填材として通常用いられるシリカゲル、ゼオライトの水分含有量を併記した。それらに比べ、多孔質シリカは高い水分呼吸性を有していることがわかる。

## [0370] 実施例5-2 調湿紙の製造

NBKPパルプ:NBSPパルプ:実施例5-1で得られた調湿材料(多孔質シリカA-1) = 1:1:1(重量比)の割合の混合物と、適量の水、さらに結合剤としてポリアクリルアミド 0.5重量%とPVA5重量%をパルプ解離機に入れ、混合分散させてスラリー状にした。スラリー状の懸濁液を湿式抄紙により抄紙し、乾燥後、 $60\text{g/m}^2$ の調湿紙を得た。

## [0371] 実施例5-3 壁紙の製造

$75\text{g/m}^2$ の原紙(裏打ち紙)を用い、実施例5-1で得られた調湿材料(多孔質シリカ A-1)300g、ポリ塩化ビニル300g、可塑剤(ジオクチルフタレート)150g、発泡剤(アゾジカルボンアミド)30g、酸化チタン60gを混練した樹脂を乾燥後の塗布量が $300\text{g/m}^2$ となるようにリップコータにてコーティングし、本発明の壁紙を作製した。

## [0372] 試験例5-1 アンモニアおよびアセトアルデヒドの吸着試験

5リットルのテドラーパックに3リットルの気体を入れ、その中に製造例1-1で得られた調湿材料(多孔質シリカA-1)0.1gまたは、実施例5-2で得られた調湿紙または実施例5-3で得られた壁紙を $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ に切った試料を入れたのち、この容器内にアンモニアおよびアセトアルデヒドをそれぞれ注入した。両成分の濃度は、ガス検知管[ガステック社製のNo.3Lおよび92M]を用いて測定したところ、アンモニアが60ppm、アセトアルデヒドが70ppmであった。そしてつぎに、 $23^\circ\text{C}$ の状態、攪拌用のファンを回して密閉容器内の空気を攪拌しながら、注入から10分経過後、および30分経過後の容器内における、アンモニアおよびアセトアルデヒドの濃度(ppm)を、上記ガス検知管を用いて測定した。結果を、比較のため、市販のゼオライト0.1gを入れた場合および、対照として、サンプルの調湿材料を密閉容器中に入れなかった場合の結果とあわせて表8に示す。

## [0373] [表8]

表 8

	アンモニア(ppm)		アセトアルデヒド(ppm)	
	10 分後	30 分後	10 分後	30 分後
実施例 5-1 調湿材料	15	5	25	15
実施例 5-2 調湿紙	15	10	30	25
実施例 5-3 壁紙	15	10	30	25
比較例 ゼオライト	50	45	65	60
対照例 試料なし	60	60	70	70

[0374] この試験結果より、本願発明の調湿材料およびその使用品は、悪臭の原因となるアンモニアやシックハウス症候群の原因となるアセトアルデヒドに対し、優れた吸着能を示すことがわかった。

[0375] 試験例5-2

多孔質シリカとしてH-1、I-1、J-1、L-1、M-1、N-1、P-1、Q-1またはR-1、あるいは多孔質シリカの代わりにゼオライト(平均粒子径0.6nm、比表面積380m<sup>2</sup>/g)を用いた以外は実施例5-3と同様に壁紙を製造した。得られた壁紙について試験例5-1と同様の試験を行った。その結果を表9に示す。

[0376] [表9]

表 9

	アンモニア(ppm)		アセトアルデヒド(ppm)	
	10 分後	30 分後	10 分後	30 分後
多孔質シリカ H-1	13	8	23	13
多孔質シリカ I-1	9	6	18	9
多孔質シリカ J-1	28	18	51	45
多孔質シリカ L-1	11	7	21	12
多孔質シリカ M-1	8	5	15	8
多孔質シリカ N-1	26	21	48	41
多孔質シリカ P-1	10	6	19	10
多孔質シリカ Q-1	6	5	13	6
多孔質シリカ R-1	24	19	45	38
ゼオライト	45	42	61	52

[0377] 実施例6-1:クリームタイプ創傷被覆材処方例

下記表10に示す組成の各配合成分を、攪拌羽根が回転するホモミキサーを用いて混合し、クリームタイプの創傷被覆材を得た。この創傷被覆材を擦過傷に塗布したところ、出血、浸出液が殆ど見られず、快癒した。

[0378] [表10]

表 1 0

配合成分	重量(g)
製造例 1-1 の多孔質シリカ	20
プロピレングリコール	8
グリセリン	1
精製水	51

[0379] 実施例6-2:クリームタイプ創傷被覆材処方例

下記表11に示す組成の各配合成分を、実施例6-1と同様の方法で混合し、クリームタイプの創傷被覆材を得た。この創傷被覆材を擦過傷に塗布したところ、出血、浸出液が殆ど見られず、快癒した。

[0380] [表11]

表 1 1

配合成分	重量(g)
製造例 1-1 の多孔質シリカ	20
ポリビニルアルコール(35-45cps)	3
エタノール	20
プロピレングリコール	3
グリセリン	1
精製水	53

[0381] 実施例6-3:クリームタイプ創傷被覆材処方例

下記表12に示す組成の各配合成分を、実施例6-1と同様の方法で混合し、クリームタイプの創傷被覆材を得た。この創傷被覆材を擦過傷に塗布したところ、出血、浸出液が殆ど見られず、快癒した。

[0382] [表12]

表 1 2

配合成分	重量(g)
製造例 1-1 の多孔質シリカ	20
硫酸化セルロース(硫酸化度 DS-0.07)	10
カルボキシメチルセルロースナトリウム(重合度約 250)	0.5
ポリビニルアルコール(35-45cps)	10
エタノール	20
プロピレングリコール	3
グリセリン	1
精製水	35.5

[0383] 実施例6-4:エアロゾルタイプ(パウダースプレー)創傷被覆材処方例

下記表13に示す組成の液化石油ガスを除く各配合成分を、実施例6-1と同様の方法で混合し、スプレー缶に充填後、さらに液化石油ガスを充填し、エアロゾルタイプ(パウダースプレー)の創傷被覆材を得た。この創傷被覆材を擦過傷に噴霧したところ、出血、浸出液が殆ど見られず、快癒した。

[0384] [表13]

表 1 3

配合成分	重量(g)
製造例 1-1 の多孔質シリカ	12
ポリビニルアルコール(35-45cps)	0.5
ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート	0.1
無水ケイ酸	0.5
液化石油ガス	86.9

[0385] 実施例6-5:エアロゾルタイプ(パウダースプレー)創傷被覆材処方例

下記表14に示す組成の各配合成分を、実施例6-4と同様の方法で混合し、スプレー缶に充填し、エアロゾルタイプ(パウダースプレー)の創傷被覆材を得た。この創傷被覆材を擦過傷に噴霧したところ、出血、浸出液が殆ど見られず、快癒した。

[0386] [表14]

表 1 4

配合成分	重量(g)
製造例 1-1 の多孔質シリカ	7
ポリジメチルシロキサン	0.1
ミスチリン酸イソプロピル	0.5
ポリビニルアルコール(35-45cps)	0.5
ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート	0.1
無水ケイ酸	0.5
液化石油ガス	91.3

[0387] 実施例6-6:エアロゾルタイプ(パウダースプレー)創傷被覆材処方例

下記表15に示す組成の各配合成分を、実施例6-4と同様の方法で混合し、スプレー缶に充填し、エアロゾルタイプ(パウダースプレー)の創傷被覆材を得た。この創傷被覆材を擦過傷に噴霧したところ、出血、浸出液が殆ど見られず、快癒した。

[0388] [表15]

表 1 5

配合成分	重量(g)
製造例 1-1 の多孔質シリカ	8
ポリジメチルシロキサン	0.1
ミスチリン酸イソプロピル	0.5
ポリビニルアルコール(35-45cps)	0.5
ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート	0.1
無水ケイ酸	0.1
アクリノール	0.2
アラントイン	0.7
d-カンフル	0.5
液化石油ガス	89.3

[0389] 比較例6-1:クリームタイプ創傷被覆材処方例

下記表16に示す組成の各配合成分を、実施例6-1と同様の方法で混合し、クリームタイプの創傷被覆材を得た。この創傷被覆材を擦過傷に塗布しても、出血停止、浸出液吸液効果は殆ど見られなかった。

[0390] [表16]

表 1 6

配合成分	重量(g)
エタノール	20
プロピレングリコール	8
グリセリン	1
精製水	51



## [0391] 比較例6-2:エアロゾルタイプ(パウダースプレー)創傷被膜処方例

下記表17に示す組成の各配合成分を、実施例6-4と同様の方法で混合し、スプレー缶に充填し、エアロゾルタイプ(パウダースプレー)の創傷被覆材を得た。この創傷被覆材を擦過傷に噴霧したところ、つけた効果が見いだせなかった。

## [0392] [表17]

表 1 7

配合成分	重量(g)
ポリジメチルシロキサン	0.1
ミスチリン酸イソプロピル	0.5
ポリビニルアルコール(35-45cps)	0.5
ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート	0.1
無水ケイ酸	0.5
液化石油ガス	98.3

## [0393] 実施例6-7-18および比較例6-3 クリームタイプ創傷被覆材

表18に示す組成の各成分を、ホモキサーを用いて混合し、クリームタイプの創傷被覆材を得た。得られた創傷被覆材と比較用に作成した創傷被覆材の計10種を20歳代-30歳代の男子50名の被験者の擦過傷に添付し、被験者に対してアンケート調査を行なった。その被覆効果が感じられたものから10-1段階の10段階で評価し、50名の平均値を求めた。結果を表18に示した。

## [0394] [表18]

表 18

	実施例														比較例
	6-7	6-8	6-9	6-10	6-11	6-12	6-13	6-14	6-15	6-16	6-17	6-18	6-3		
多孔質シリカ(g)	A-1	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	H-1	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	I-1	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	
	J-1	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	
	K-1	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	L-1	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	
	M-1	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	
	N-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	
	O-1	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	P-1	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	
	Q-1	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	
	R-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	
無水ケイ酸(g)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	
7°ピレノリコ-M(g)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	
グリセリン(g)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
精製水(g)	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	
評価	6.3	6.5	6.8	6.9	7.5	8.1	8.3	8.9	9.2	4.3	4.5	4.6	4.6	1.2	

[0395] 実施例6-19〜26および比較例6-4(パウダースプレー)創傷被覆材

液化石油ガスを除く表19に示す組成の各成分を、ホモキサーを用いて混合し、スプレー缶に充填後、さらに液化石油ガスを充填し、エアゾルタイプ(パウダースプレ

一)の創傷被覆材を得た。得られた創傷被覆材と比較用に作成した創傷被覆材の計10種を20歳代～30歳代の男子50名の被験者の擦過傷に添付し、被験者に対してアンケート調査を行なった。その被覆効果が感じられたものから10～1段階の10段階で評価し、50名の平均値を求めた。結果を表19に示した。

[0396] [表19]

表 1 9

		実施例								比較例
		6-19	6-20	6-21	6-22	6-23	6-24	6-25	6-26	6-4
多孔質シリカ(g)	A-1	12	—	—	—	—	—	—	—	—
	H-1	—	—	12	—	—	—	—	—	—
	I-1	—	—	—	—	12	—	—	—	—
	J-1	—	—	—	—	—	—	12	—	—
	K-1	—	12	—	—	—	—	—	—	—
	L-1	—	—	—	12	—	—	—	—	—
	M-1	—	—	—	—	—	12	—	—	—
	N-1	—	—	—	—	—	—	—	12	—
無水ケイ酸(g)		—	—	—	—	—	—	—	—	12
ポリビニルアルコール(35-45cps)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ポリオキシエチレンポリタモノレート		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
液化石油ガス(g)		87.4	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4
評価		6.4	6.6	7.4	7.9	8.7	9.3	5.3	5.5	1.5

[0397] 実施例7-1～3および比較例7-1～3

エポキシ樹脂としてクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(東都化成社製、YDCN-702S)、フェノール樹脂としてフェノールノボラック樹脂(明和化成社製、H-1)、2-エチル-4-メチルイミダゾール、カルナウバワックス(セラリカ野田社製、精製カルナウバワックスNo.1)、シランカップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製、KBM403)、三酸化アンチモン、製造例2-1で調製した多孔質シリカA-2または溶融シリカ(龍森社製、3K)、平均重合度が3以上であるポリグリセリンと脂肪酸とのエステル化により得られるポリグリセリン脂肪酸エステルとしてサンソフトNo.818H(太陽化学社製)、およびレシチンとしてサンレシチンA(太陽化学社製)を表20に示されるような組成で混合して、絶縁基体用または被覆材用の組成物を調製した。なお、表20における「%」は全て「重量%」を意味する。

[0398] 得られた組成物をJIS K-6911に準じる方法で曲げ強度測定を行ない曲げ弾性率を評価した。

[0399] [表20]

表 2 0

	実施例			比較例		
	7-1	7-2	7-3	7-1	7-2	7-3
エポキシ樹脂	12	12	12	12	12	12
フェノール樹脂	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
2-エチル-4-メチルイミダゾール	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
カルナウバワックス	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
シランカップリング剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
三酸化アンチモン	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
多孔質シリカ	80	70	70	—	—	—
熔融シリカ	—	—	—	80	70	70
ポリグリセリン脂肪酸エステル	—	10	5	—	10	5
レチン	—	—	5	—	—	5
曲げ弾性率 (GPa)	20	21	22	14	13	10

## [0400] 実施例7-4-9および比較例7-4-9

まず、プリモールドタイプの半導体装置を以下のように作製(実施例7-4-7-6および比較例7-4-7-6)し、後述の項目について評価を行った。外部リードをセットした所定型内に実施例7-1-3または比較例7-1-3で調製した組成物を注入し、150-200℃の温度で熱硬化させることによって半導体収納用パッケージを作製した。次に、ボンディングマシーンを用いて半導体素子を半導体収納用パッケージに搭載しワイヤーホルダーにより半導体素子と外部リード端子とを電気的に接続した後、ビスフェノールA型エポキシ封止材によりガラス製の蓋体を半導体収納用パッケージに接着した。なお、各実施例および比較例に使用した組成物を表21に示す。

[0401] 次に、モールドタイプの半導体装置を以下のように作製(実施例7-7-9および比較例7-7-9)し、後述の項目について評価を行った。基体上に半導体素子を搭載固定し、半導体素子をボンディングワイヤにより外部リード端子と電気的に接続した後、治具に設置し、治具に実施例7-1-3または比較例7-1-3で調製した組成物を注入し、180℃で、100kgf/mm<sup>2</sup>の圧力を加えて熱硬化させることによりモールドタイプの半導体装置を作製した。なお、各実施例および比較例に使用した組成物を表21に示す。

[0402] [表21]

表 2 1

	半導体装置のタイプ	使用した組成物
実施例 7-4	プリモールド	実施例 7-1
実施例 7-5		実施例 7-2
実施例 7-6		実施例 7-3
実施例 7-7	モールド	実施例 7-1
実施例 7-8		実施例 7-2
実施例 7-9		実施例 7-3
比較例 7-4	プリモールド	比較例 7-1
比較例 7-5		比較例 7-2
比較例 7-6		比較例 7-3
比較例 7-7	モールド	比較例 7-1
比較例 7-8		比較例 7-2
比較例 7-9		比較例 7-3

## [0403] 〈撓み量〉

上記で作製した半導体装置の裏面中央部に、4mm φ の剛球で58.8Nの点荷重を負荷したときの荷重点変位により撓み量の測定を行った。

## [0404] 〈接続信頼性〉

上記で作製した半導体装置10個を、85℃、85%相対湿度の環境下で1000時間放置し、その後、各半導体装置について、リード間の導通抵抗値をデジタルマルチメーター（アドバンテスト社製、TR6847）で測定することにより抵抗値の表示の有無を測定し、抵抗値の表示されないものを接続不良としてカウントして評価を行った。

## [0405] 〈耐湿性〉

得られた半導体装置を121℃、 $2.1 \times 10^5$  Paの飽和蒸気中でプレッシャー・クッカー・テスト（以下、PCTともいう）を行ない、プリモールドタイプの半導体装置については、蓋体内面に結露が発生するまでの時間、モールドタイプの半導体装置については、PCTを行なった後、260℃の半田層に5秒間浸漬した時に耐湿性不良が発生するまでのPCT投入時間で評価した。

## [0406] [表22]

表 2 2

		撓み量 ( $\mu\text{m}$ )	接続信頼性	耐湿性 (hr)
実施例	7-4	42	0/10	54
	7-5	40	0/10	55
	7-6	38	0/10	55
	7-7	37	0/10	57
	7-8	36	0/10	57
	7-9	34	0/10	58
比較例	7-4	>50	7/10	25
	7-5	>50	8/10	23
	7-6	>50	8/10	22
	7-7	>50	4/10	26
	7-8	>50	5/10	24
	7-9	>50	5/10	23

[0407] 表20および表22からわかるように、比較例7-4および7-7では、組成物の硬化体の曲げ弾性率が15GPa以下と低いために、撓み量が50  $\mu\text{m}$ と大きく、接続信頼性においても40%以上の不良が生じた。ポリグリセリン脂肪酸エステルを含有する組成物(比較例7-5および7-8)、またはポリグリセリン脂肪酸エステルおよびレシチンを含有する組成物を用いた半導体装置(比較例7-6および7-9)においても、組成物の硬化体の曲げ弾性率が15GPa以下と低いために、撓み量が50  $\mu\text{m}$ と大きかった。

[0408] それに対して実施例7-4および7-7の場合、組成物の硬化体の曲げ弾性率が20GPaと高いために、撓み量が37〜42  $\mu\text{m}$ と小さく、接続信頼性においても不良が生じなかった。さらにポリグリセリン脂肪酸エステルを含有する組成物を用いた半導体装置(実施例7-5および7-8)では、組成物の硬化体の曲げ弾性率が21GPaとより高くなるので、撓み量も36〜40  $\mu\text{m}$ と小さくなり、また、ポリグリセリン脂肪酸エステルおよびレシチンを含有する組成物を用いた半導体装置(実施例7-6および7-9)では、組成物の硬化体の曲げ弾性率が22GPaとさらに高くなるので、撓み量も34〜38  $\mu\text{m}$ と小さくなった。

[0409] 実施例7-10〜31

多孔質シリカとしてF-2、G-2、H-2、I-2、J-2、K-2、L-2、M-2、N-2、O-2、またはP-2を用いた以外は上記実施例7-1と同様に組成物を調製し、プリモールドタイプおよびモールドタイプ半導体装置を製造した。得られた半導体装置について前記実施

例と同様の試験を行った。その結果を表23に示す。

[0410] [表23]

表 2 3

実施例 No.	多孔質シリカ	半導体タイプ	撓み量 ( $\mu\text{m}$ )	耐湿性 (hr)
7-10	F-2	プリモールド	40	56
7-11	G-2		32	63
7-12	H-2		48	39
7-13	I-2		40	55
7-14	J-2		38	58
7-15	K-2		28	68
7-16	L-2		47	40
7-17	M-2		38	55
7-18	N-2		35	59
7-19	O-2		26	71
7-20	P-2		45	41
7-21	F-2	モールド	35	59
7-22	G-2		31	65
7-23	H-2		45	43
7-24	I-2		36	57
7-25	J-2		33	61
7-26	K-2		29	67
7-27	L-2		43	41
7-28	M-2		34	58
7-29	N-2		31	63
7-30	O-2		27	69
7-31	P-2		40	39

[0411] 試験例8-1

製造例3-1、3-2、3-3、3-5および3-6で得られた多孔質シリカA-3、B-3、C-3、E-3、F-3および無水ケイ酸(平均粒子径 $30\mu\text{m}$ 、平均細孔径 $6.5\text{nm}$ 、比表面積 $450\text{m}^2/\text{g}$ )の吸着特性をクロロフィルの吸着量を指標として比較した。その結果を表24に示す。

[0412] [表24]

表 2 4

	クロロフィル吸着量(mg)
多孔質シリカ A-3	23.1
多孔質シリカ B-3	27.8
多孔質シリカ C-3	20.8
多孔質シリカ E-3	6.1
多孔質シリカ F-3	7.5
無水ケイ酸	0.1

[0413] 表24から無水ケイ酸に比べ、多孔質シリカE-3、F-3へのクロロフィルの吸着量が多く、多孔質シリカA-3、C-3の吸着量がさらに多く、多孔質シリカB-3の吸着量がさらに多いことがわかる。

[0414] 実施例8-1～18および比較例8-1

クロルヒドロキシアリミニウム、タルク、イソプロピルミリステート、ジメチルエーテル、製造例3-1～6で得られた多孔質シリカA-3～F-3、製造例3-7～10で得られた乳化剤を含有する多孔質シリカG-3～R-3、無水ケイ酸(平均粒子径 $30\mu\text{m}$ 、平均細孔径 $6.5\text{nm}$ 、比表面積 $450\text{m}^2/\text{g}$ )を表25に示されるような組成で混合した懸濁液 $100\text{mL}$ を内径 $30\text{mm}$ 、内容積 $80\text{mL}$ の透明ガラス製耐圧容器に充填し、エアゾール式の制汗剤を得た。

[0415] [表25]

表 2 5

重量 (mg)

	実施例									
	8-1	8-2	8-3	8-4	8-5	8-6	8-7	8-8	8-9	8-10
クロルヒドロキシアリミニウム	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32
タルク	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
イソプロピルミリステート	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
ジメチルエーテル	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
無水ケイ酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ A-3	1.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ B-3	-	1.7	-	-	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ C-3	-	-	1.7	-	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ D-3	-	-	-	1.7	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ E-3	-	-	-	-	1.7	-	-	-	-	-
多孔質シリカ F-3	-	-	-	-	-	1.7	-	-	-	-
多孔質シリカ G-3	-	-	-	-	-	-	1.7	-	-	-
多孔質シリカ H-3	-	-	-	-	-	-	-	1.7	-	-
多孔質シリカ I-3	-	-	-	-	-	-	-	-	1.7	-
多孔質シリカ J-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.7

[0416] [表26]



表 2 5 続き

重量 (mg)

	実施例								比較例
	8-11	8-12	8-13	8-14	8-15	8-16	8-17	8-18	8-1
クロヒト'ロキシアミニウム	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32
タルク	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
イソ'ロヒ'ルミリストート	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
ジ'メチル'エーテル	95	95	95	95	95	95	95	95	95
無水ケイ酸	-	-	-	-	-	-	-	-	1.7
多孔質シリカ K-3	1.7	-	-	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ L-3	-	1.7	-	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ M-3	-	-	1.7	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ N-3	-	-	-	1.7	-	-	-	-	-
多孔質シリカ O-3	-	-	-	-	1.7	-	-	-	-
多孔質シリカ P-3	-	-	-	-	-	1.7	-	-	-
多孔質シリカ Q-3	-	-	-	-	-	-	1.7	-	-
多孔質シリカ R-3	-	-	-	-	-	-	-	1.7	-

[0417] 30℃、湿度70%の室内で1時間発汗後、実施例8-1〜8-18と比較例8-1の制汗剤を使用後のさらさら感と使用後の白さの目立ち具合を20歳から30歳の男性15人と女性15人を被験者として、アンケート調査を行なった。使用後のさらさら感の優れたものから10〜1の10段階で評価、使用後の白さの目立たないものから10〜1の10段階で評価し、30名の平均値を算出した。結果を表26に示す。

[0418] [表27]

表 2 6

	使用後の さらさら感	使用後の 白さの目立ち具合
実施例 8-1	6.1	6.5
実施例 8-2	7.3	8.1
実施例 8-3	6.2	6.3
実施例 8-4	6.4	6.2
実施例 8-5	4.5	5.9
実施例 8-6	4.6	5.5
実施例 8-7	7.3	7.5
実施例 8-8	8.6	9.3
実施例 8-9	6.4	7.2
実施例 8-10	6.5	7.0
実施例 8-11	4.6	5.9
実施例 8-12	4.8	6.1
実施例 8-13	7.3	7.5
実施例 8-14	8.6	9.3
実施例 8-15	7.9	7.9
実施例 8-16	9.2	9.7
実施例 8-17	6.2	6.6
実施例 8-18	7.2	8.2
比較例 8-1	2.9	1.9

[0419] 表26からわかるように、比較例8-1の無水ケイ酸を含有した制汗剤を使用したものに比べ、実施例8-1～6の多孔質シリカA-3～F-3を含有した制汗剤は使用後のさらさら感に優れ、使用後の白さの目立ち具合も少ないことがわかる。また、実施例8-7～18の乳化剤を含有する多孔質シリカG-3～R-3を含有した制汗剤は使用後のさらさら感がさらに優れ、使用後の白さの目立ち具合もさらに少ないことがわかる。

[0420] 実施例8-19～36および比較例8-2

タルク、マイカ、酸化チタン、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、メチルフェニルポリシロキサン、トリオクタン酸グリセリル、スクワラン、防腐剤、香料、製造例3-1～6で得られた多孔質シリカA-3～F-3、製造例3-7～10で得られた乳化剤を含有する多孔質シリカG-3～R-3、無水ケイ酸を表27のような組成で混合したものを粉碎してふるいに通した。これを金皿に圧縮成形してパウダーファンデーションを得た。

[0421] [表28]

表 2 7

重量 (mg)

	実施例										
	8-19	8-20	8-21	8-22	8-23	8-24	8-25	8-26	8-27	8-28	8-29
タリ	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
マイカ	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2
酸化チタン	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ベンガラ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
黄酸化鉄	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
黒酸化鉄	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
ホリメチルシロキサン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
メチルフェニルシロキサン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
トリオクタン酸グリセリル	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
スクワラン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
防腐剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
香料	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
多孔質シリカ A-3	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ B-3	-	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ C-3	-	-	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ D-3	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ E-3	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ F-3	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-
多孔質シリカ G-3	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-
多孔質シリカ H-3	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-
多孔質シリカ I-3	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-
多孔質シリカ J-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-
多孔質シリカ K-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0

[0422] [表29]

表 27 のつづき

重量 (mg)

	実施例							比較例
	8-30	8-31	8-32	8-33	8-34	8-35	8-36	8-2
タルク	30	30	30	30	30	30	30	30
マイカ	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2
酸化チタン	10	10	10	10	10	10	10	10
ベンガラ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
黄酸化鉄	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
黒酸化鉄	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
ホリメチルシロキサン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
メチルフェニルシロキサン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
トリオクタン酸グリセリル	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
スクワラン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
防腐剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
香料	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
多孔質シリカ L-3	5.0	-	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ M-3	-	5.0	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ N-3	-	-	5.0	-	-	-	-	-
多孔質シリカ O-3	-	-	-	5.0	-	-	-	-
多孔質シリカ P-3	-	-	-	-	5.0	-	-	-
多孔質シリカ Q-3	-	-	-	-	-	5.0	-	-
多孔質シリカ R-3	-	-	-	-	-	-	5.0	-
無水ケイ酸	-	-	-	-	-	-	-	5.0

[0423] 実施例8-19〜36、比較例8-2で得られたパウダーファンデーションについて、使用直後および3時間後の汗などに対する化粧持ちおよび感触などの使用感について、20歳から30歳の女性30名を被験者として、アンケート調査を行ない、使用感、化粧持ちの優れたものから10〜1の10段階で評価し、30名の平均値を算出した。結果を表28に示す。

[0424] [表30]

表 2 8

	化粧持ち		使用感	
	塗布時	3 時間後	塗布時	3 時間後
実施例 8-19	6.6	6.2	6.8	6.3
実施例 8-20	8.1	8.0	8.2	8.1
実施例 8-21	6.7	6.1	6.9	6.2
実施例 8-22	6.9	6.0	7.1	6.2
実施例 8-23	5.1	4.1	5.1	4.2
実施例 8-24	5.2	4	5.2	4
実施例 8-25	7.3	7.0	7.5	7.2
実施例 8-26	9.1	9.0	8.9	8.7
実施例 8-27	7.5	7.1	7.7	7.2
実施例 8-28	7.8	7.1	7.8	7.1
実施例 8-29	5.5	4.2	5.8	4.7
実施例 8-30	5.6	4.1	5.9	4.4
実施例 8-31	7.3	7.0	7.5	7.2
実施例 8-32	9.1	9.0	8.9	8.7
実施例 8-33	7.4	7.1	7.6	7.3
実施例 8-34	9.2	9.1	9.0	9.0
実施例 8-35	6.8	6.3	6.9	6.5
実施例 8-36	8.2	8.1	8.3	8.2
比較例 8-2	3.4	1.3	3.1	1.1

[0425] 表28からわかるように、比較例8-2の無水ケイ酸を含有したパウダーファンデーションを使用したものに比べ、実施例8-19〜24の多孔質シリカA-3〜F-3を含有したパウダーファンデーションを使用した方が汗などに対する化粧持ちおよび感触などの使用感に優れ、実施例8-25〜36の乳化剤を含有する多孔質シリカG-3〜R-3を含有したパウダーファンデーションの方が汗などに対する化粧持ちおよび感触などの使用感にさらに優れることがわかる。

[0426] 実施例8-37〜54および比較例8-3

マイカ、黄酸化鉄、流動パラフィン、スクワラン、メチルフェニルポリシロキサン、ワセリン、製造例3-1〜6で得られた多孔質シリカA-3〜F-3、製造例3-7〜10で得られた乳化剤を含有する多孔質シリカG-3〜R-3、無水ケイ酸を使用し、表29の組成で、実施例8-19〜36および比較例8-2同様にしてパウダーアイシャドウを得た。

[0427] [表31]

表 2 9

重量 (mg)

	実施例									
	8-37	8-38	8-39	8-40	8-41	8-42	8-43	8-44	8-45	8-46
マイカ	61.6	61.6	61.6	61.6	61.6	61.6	61.6	61.6	61.6	61.6
ベンガラ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
黄酸化鉄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
球状ホリスチレン	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
メチルフェニルシロキサン	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
トリオクタン酸グリセリル	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
防腐剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
香料	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
多孔質シリカ A-3	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ B-3	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ C-3	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ D-3	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ E-3	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-
多孔質シリカ F-3	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
多孔質シリカ G-3	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-
多孔質シリカ H-3	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-
多孔質シリカ I-3	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-
多孔質シリカ J-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5

[0428] [表32]

表 29 のつづき

重量 (mg)

	実施例								比較例
	8-47	8-48	8-49	8-50	8-51	8-52	8-53	8-54	8-3
マイカ	61.6	61.6	61.6	61.6	61.6	61.6	61.6	61.6	61.6
ベンガラ	1	1	1	1	1	1	1	1	1
黄酸化鉄	2	2	2	2	2	2	2	2	2
球状ポリシリレン	15	15	15	15	15	15	15	15	15
メチルフェニルシリロキサン	9	9	9	9	9	9	9	9	9
トリオクタン酸グリセリル	6	6	6	6	6	6	6	6	6
防腐剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
香料	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
多孔質シリカ K-3	5	-	-	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ L-3	-	5	-	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ M-3	-	-	5	-	-	-	-	-	-
多孔質シリカ N-3	-	-	-	5	-	-	-	-	-
多孔質シリカ O-3	-	-	-	-	5	-	-	-	-
多孔質シリカ P-3	-	-	-	-	-	5	-	-	-
多孔質シリカ Q-3	-	-	-	-	-	-	5	-	-
多孔質シリカ R-3	-	-	-	-	-	-	-	5	-
無水ケイ酸	-	-	-	-	-	-	-	-	5

[0429] 実施例8-37-54、比較例8-3で得られたパウダーアイシャドーについて、使用直後および3時間後の汗などに対する化粧持ちおよび感触などの使用感について、20歳から30歳の女性30名を被験者として、アンケート調査を行ない、使用感、化粧持ちの優れたものから10-1の10段階で評価し、30名の平均値を算出した。結果を表30に示す。

[0430] [表33]

表 3 0

	化粧持ち		使用感	
	塗布時	3 時間後	塗布時	3 時間後
実施例 8-37	6.8	6.5	6.9	6.5
実施例 8-38	8.1	8.0	8.2	8.2
実施例 8-39	6.8	6.3	6.9	6.4
実施例 8-40	6.9	6.3	6.9	6.3
実施例 8-41	5.4	4.9	5.5	4.6
実施例 8-42	5.4	4.7	5.5	4.7
実施例 8-43	7.4	7.1	7.5	7.1
実施例 8-44	9.0	8.9	8.9	8.8
実施例 8-45	7.5	7.1	7.6	7.1
実施例 8-46	7.6	7.0	7.7	7.0
実施例 8-47	5.8	5.1	5.9	5.3
実施例 8-48	5.8	5.1	5.8	5.2
実施例 8-49	7.4	7.1	7.5	7.1
実施例 8-50	9.0	8.9	8.9	8.8
実施例 8-51	7.5	7.3	7.7	7.4
実施例 8-52	9.1	9.0	9.0	8.8
実施例 8-53	6.9	6.6	6.9	6.6
実施例 8-54	8.2	8.1	8.2	8.2
比較例 8-3	3.2	1.8	3.5	1.9

[0431] 表30からわかるように、比較例8-3の無水ケイ酸を含有したパウダーアイシャドーを使用したものに比べ、実施例8-37-42の多孔質シリカA-3-F-3を含有したパウダーアイシャドーの方が、汗などに対する化粧持ちおよび感触などの使用感に優れ、実施例8-43-54の乳化剤を含有する多孔質シリカG-3-R-3を含有したパウダーアイシャドーの方が汗などに対する化粧持ちおよび感触などの使用感にさらに優れることがわかる。

[0432] 実施例9-1-18および比較例9-1

鹼化度88mol%のポリビニルアルコール(商品名PVA217、クラレ社製)と製造例3-1-6で得られた多孔質シリカA-3-F-3、製造例3-7-10で得られた乳化剤を含有する多孔質シリカG-3-R-3、無水ケイ酸(平均粒子径 $30\mu\text{m}$ 、平均細孔径6.5nm、比表面積 $450\text{m}^2/\text{g}$ )を固形分比70:30となるように混合した。この混合スラリー100重量部



とメラミン樹脂(商品名ベッカミンMA-S、固形分60%、大日本インキ社製)5重量部とを添加し、十分に攪拌混合して塗工液を得た。得られた塗工液をポリエチレンテレフタレートフィルムにバーコーターにて乾燥後の塗工層の厚みが15 $\mu$ mとなるように塗工し、インクジェット記録シートを得た。

[0433] 得られたインクジェット記録シートを使用して、カール特性を評価した。インクジェット記録シートをポリ袋に密封した状態で30℃・80%RH、15℃・10%RHの条件下で5時間放置した後、袋から取り出して水平な机の上に1時間放置後の四隅の持ち上がり量を測定した。さらにインクジェット記録シートを裏返し、同様にして四隅の持ち上がり量を測定した。その8点中の最大値をカール値(絶対値として評価)とし、インクジェット記録シート50枚の平均値を求めた。結果を表31に示す。

[0434] [表34]

表 3 1

	カール	インク吸収性	画質	耐水性 1	耐水性 2	耐光性
実施例 9-1	4.1mm	3.4	3.6	3.4	3.5	3.2
実施例 9-2	3.1mm	4.1	4.2	4.1	4.1	4.1
実施例 9-3	4.1mm	3.3	3.3	3.3	3.3	3.1
実施例 9-4	3.8mm	3.1	3.0	3.2	3.0	3.0
実施例 9-5	5.1mm	2.0	2.2	2.8	2.7	2.2
実施例 9-6	4.8mm	2.1	2.6	3.0	3.0	2.1
実施例 9-7	3.8mm	3.9	3.9	3.7	3.8	3.6
実施例 9-8	2.1mm	4.6	4.5	4.6	4.5	4.4
実施例 9-9	3.6mm	3.6	3.5	3.6	3.5	3.4
実施例 9-10	3.7mm	3.3	3.3	3.3	3.1	3.3
実施例 9-11	4.6mm	2.7	2.8	3.0	2.9	2.9
実施例 9-12	4.4mm	2.8	3.0	3.1	3.1	2.7
実施例 9-13	3.8mm	3.9	3.9	3.7	3.8	3.6
実施例 9-14	2.1mm	4.6	4.5	4.6	4.5	4.4
実施例 9-15	3.5mm	4.0	4.0	3.8	3.9	3.8
実施例 9-16	2.0mm	4.8	4.8	4.7	4.6	4.8
実施例 9-17	4.4mm	3.5	3.7	3.5	3.6	3.3
実施例 9-18	3.0mm	4.2	4.3	4.2	4.2	4.2
比較例 9-1	41.1mm	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

[0435] 表31からわかるように、比較例9-1の無水ケイ酸を含有したインクジェット記録シートを使用したものに比べ、実施例9-1～6の多孔質シリカA-3～F-3を含有したインクジェット記録シートの方がカール制御特性に優れ、実施例9-7～18の乳化剤を含有する多孔質シリカG-3～R-3を含有したインクジェット記録シートの方がさらにカール

制御特性に優れることがわかる。

- [0436] 得られたインクジェット記録シートを使用して、下記のように印字特性(インク吸収性、画質、耐水性)を評価した。結果を表31に示す。印字特性の評価は市販インクジェットプリンター(セイコー・エプソン製PM-770C)を用いてイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、グリーン、レッド、ブルーのベタ印字を行ったものを用いた。
- [0437] (i)インク吸収性:印字直後に印字部を白紙で押さえインク吸収性をインク転写の程度が少ないものから5-1の5段階で評価し、インクジェット記録シート50枚の平均値を求めた。
- (ii)画質:記録画像(画像の鮮明さ、異なる二色の境界の滲み、細線の明瞭さ)を目視により観察し、記録画像を画像の優れているものから5-1の5段階で評価し、インクジェット記録シート50枚の平均値を求めた。
- (iii)耐水性1:印字してから、記録画像に水滴を付着させ1分後に脱脂綿でふき取り、耐水性を画像の消失具合が少ないものから5-1の5段階で評価し、インクジェット記録シート50枚の平均値を求めた。
- (iv)耐水性2:印字してから、記録画像に水滴を付着させ24時間放置し、耐水性をインクの滲み具合の少ないものから5-1の5段階で評価し、インクジェット記録シート50枚の平均値を求めた。
- [0438] 表31からわかるように、比較例9-2の無水ケイ酸を含有したインクジェット記録シートを使用したものに比べ、実施例9-1-6の多孔質シリカA-3-F-3を含有したインクジェット記録シートの方が印字特性に優れ、実施例9-7-18の乳化剤を含有する多孔質シリカG-3-R-3を含有したインクジェット記録シートの方がさらに印字特性に優れることがわかる。
- [0439] 耐光性:印字した記録画像に東洋精機製卓上型促進耐候暴露装置サンテストCPS+を用い、ブラックパネル温度60℃、ウインドガラスフィルター使用、放射照度765W/m<sup>2</sup>の条件で照射した。60時間放射前後のブラック、マゼンタの光学濃度を測定し、濃度の変化率により耐光性を評価した。光学濃度の測定はグレッタグマクベス製反射濃度計RD-918を用いて行った。結果を表31に示す。(5:変化率10%以下、4:変化率10-20%、3:変化率20-30%、2:変化率30-40%、1:変化率40%以上)

[0440] 表31からわかるように、比較例9-3の無水ケイ酸を含有したインクジェット記録シートを使用したものに比べ、実施例9-1〜6の多孔質シリカA-3〜F-3を含有したインクジェット記録シートの方が耐光性に優れ、実施例9-7〜18の乳化剤を含有する多孔質シリカG-3〜R-3を含有したインクジェット記録シートの方がさらに耐光性に優れることがわかる。

[0441] 実施例10-1〜18および比較例10-1

製造例3-1〜6で得られた多孔質シリカA-3〜F-3、製造例3-7〜10で得られた乳化剤を含有する多孔質シリカG-3〜R-3、無水ケイ酸(平均粒子径 $30\mu\text{m}$ 、平均細孔径 $6.5\text{nm}$ 、比表面積 $450\text{m}^2/\text{g}$ )とポリエチレンテレフタレート(PET)をベント式2軸混練押し出し機を用いて、 $300^\circ\text{C}$ で混練し、シリカ含有量10%のPETを得た。

[0442] 次に、このPETを $150^\circ\text{C}$ 、減圧下で12時間乾燥し、紡糸温度 $290^\circ\text{C}$ 、紡糸速度 $2700\text{m}/\text{分}$ で熔融紡糸を行った後、延伸温度 $90^\circ\text{C}$ 、熱セット温度 $130^\circ\text{C}$ として延伸を行い、糸の伸度が35%で $84\text{dtex}$ 、24フィラメントの糸を得た。この糸を経糸および緯糸に用いて平織りを作製し、常法にしたがい精練、中間セット、10%のアルカリ減量、染色を施し、被験者のサイズに合わせシャツを作製した。

[0443] 実施例10-1〜18と比較例10-1のシャツを着用した、20歳から30歳の男性30名を被験者として、 $30^\circ\text{C}$ 、湿度70%の室内で1時間発汗後のムレ感のアンケート調査を行った。ムレ感の少ない快適である方から10-1の10段階で評価し、30名の平均値を算出した。結果を表32に示す。

[0444] [表35]

表 3 2

	ムレ感
実施例 10-1	6.3
実施例 10-2	7.1
実施例 10-3	6.5
実施例 10-4	6.5
実施例 10-5	4.6
実施例 10-6	4.5
実施例 10-7	7.2
実施例 10-8	8.3
実施例 10-9	7.1
実施例 10-10	7.1
実施例 10-11	4.8
実施例 10-12	4.7
実施例 10-13	7.2
実施例 10-14	8.3
実施例 10-15	7.5
実施例 10-16	8.6
実施例 10-17	6.4
実施例 10-18	7.2
比較例 10-1	2.4

[0445] 表32からわかるように、比較例10-1の無水ケイ酸を含有したシャツに比べ、実施例10-1〜6の多孔質シリカA-3〜F-3を含有したシャツは、ムレ感が少なく、実施例10-7〜18の多孔質シリカG-3〜R-3を含有したシャツはさらにムレ感が少ないことがわかる。

#### 産業上の利用可能性

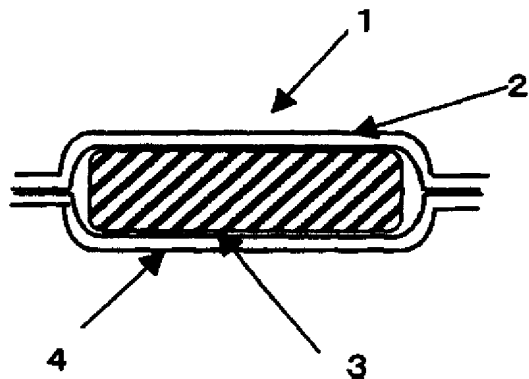
[0446] 本発明の水分またはタンパク質吸着能付与剤は、水分またはタンパク質を吸着す

る能力を種々の材料に付与することができる。

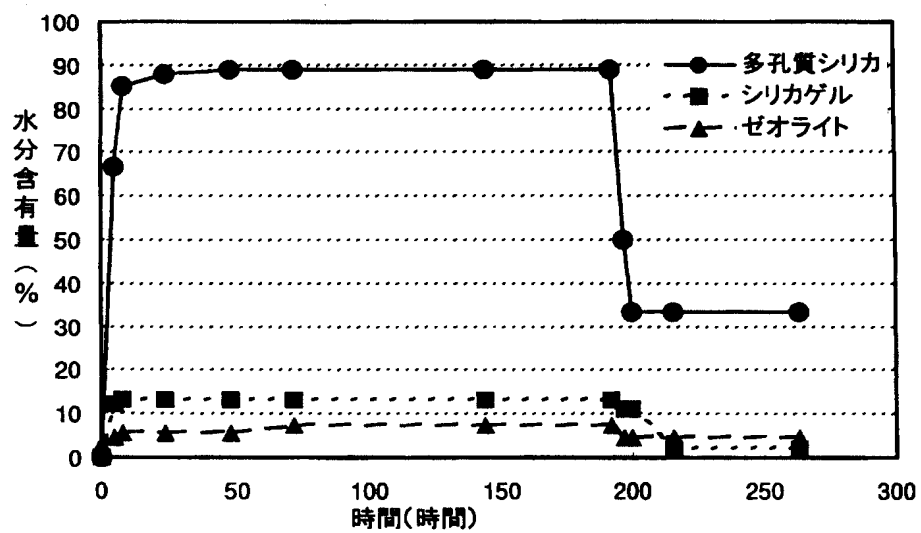
## 請求の範囲

- [1] 六方構造の細孔を有し、0.8〜20nmの平均細孔径を有し、50nm〜100  $\mu$  mの平均粒子径を有し、400〜2000m<sup>2</sup>/gの比表面積を有し、0.1〜3.0cm<sup>3</sup>/gの細孔容積を有する多孔質シリカを含有する、水分またはタンパク質吸着能付与剤。
- [2] 多孔質シリカが2.0nmより大きいd値に相当する回折角度に1本以上のピークを有するX線回折パターンを示し、該ピークの中で最強のピークの200%より大きい相対強度で1.0nmより小さいd値に相当する回折角度にピークが存在しないX線回折パターンを有している、請求項1記載の水分またはタンパク質吸着能付与剤。
- [3] クロロフィル吸着試験による多孔質シリカのクロロフィルの吸着量が、該多孔質シリカ100mgあたり5mg以上である、請求項1または2記載の水分またはタンパク質吸着能付与剤。
- [4] 多孔質シリカの一次粒子の平均粒子径が30〜500nmである、請求項1〜3いずれか記載の水分またはタンパク質吸着能付与剤。
- [5] 平均重合度が3以上であるポリグリセリンと脂肪酸とのエステル化により得られるポリグリセリン脂肪酸エステルをさらに含有する、請求項1〜4いずれか記載の水分またはタンパク質吸着能付与剤。
- [6] 請求項1〜5いずれか記載の水分またはタンパク質吸着能付与剤を含有する、水分またはタンパク質吸着能を有する材料。
- [7] 食品包装材;濾過助剤;衛生用品;合成樹脂を含有する組成物;調湿材料;創傷用被覆材;絶縁基体;半導体装置用被覆材;化粧品;インクジェット記録媒体および合成繊維を含有する組成物からなる群より選択される請求項6記載の材料。
- [8] 食品包装材;濾過助剤;衛生用品;合成樹脂を含有する組成物;調湿材料;創傷用被覆材;絶縁基体;半導体装置用被覆材;化粧品;インクジェット記録媒体および合成繊維を含有する組成物からなる群より選択される材料に、水分またはタンパク質を吸着する能力を付与するための請求項1〜5いずれか記載の水分またはタンパク質吸着能付与剤の使用。

[図1]



[図2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001619

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J20/10, C01B33/18//B65D81/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J20/10, C01B33/18, C12C11/11, A61K7/00-7/50, B65D81/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-67578 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 12 March, 1996 (12.03.96), Claims; Par. No. [0054]; examples & US 5599759 A	1-4, 6-8
X	JP 2002-187712 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd., Katsunori KOSUGE), 05 July, 2002 (05.07.02), Claims; Par. No. [0033]; Fig. 1 (Family: none)	1-4, 6-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 April, 2005 (22.04.05)

Date of mailing of the international search report  
17 May, 2005 (17.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001619

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-179086 A (Asahi Kasei Corp.), 03 July, 2001 (03.07.01), Claims; Par. Nos. [0008], [0031]; examples (Family: none)	1-4, 6-8
X Y	JP 10-152317 A (Shiseido Co., Ltd.), 09 June, 1998 (09.06.98), Claims; Par. Nos. [0002], [0026], [0063]; examples & EP 872447 A1 & US 2002/51802 A1 & WO 1998/014399 A1	1-4, 6-8 5
X Y	JP 11-106324 A (Shiseido Co., Ltd.), 20 April, 1999 (20.04.99), Claims; example 3 (Family: none)	1-4, 6-8 5
Y	WO 2002/057403 A1 (INEOS SILICAS LTD.), 25 July, 2002 (25.07.02), Claims; examples & JP 2004-522438 A & EP 1354027 A1 & US 2004/62835 A1	1-4, 6-8
Y	JP 2003-3013 A (Nikko Chemicals Kabushiki Kaisha, Nippon Safakutanto Kogyo Kabushiki Kaisha), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims; Par. No. [0009] (Family: none)	5
Y	JP 2002-145734 A (Shiseido Co., Ltd.), 22 May, 2002 (22.05.02), Claims; Par. No. [0017] & EP 1314416 A1 & US 2003/72779 A1 & WO 2002/017860 A1	5
E, X	JP 2005-89218 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 07 April, 2005 (07.04.05), Claims; Par. No. [0049]; examples (Family: none)	1-4

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J20/10, C01B33/18 // B65D81/34

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J20/10, C01B33/18, C12C11/11, A61K7/00-7/50, B65D81/34

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-67578 A (株式会社豊田中央研究所) 1996.03.12, 特許請求の範囲、【0054】、実施例 59 A	1-4, 6-8
X	JP 2002-187712 A (独立行政法人産業技術総合研究所, 水澤化学工業株式会社, 小菅勝典) 2002.07.05, 特許請求の範囲、【0033】、【図1】 (ファミリーなし)	1-4, 6-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

22.04.2005

## 国際調査報告の発送日

17.5.2005

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

柴田 昌弘

4Q

9842

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-179086 A (旭化成株式会社) 2001.07.03, 特許請求の範囲, 【0008】, 【0031】, 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6-8
X Y	JP 10-152317 A (株式会社資生堂) 1998.06.09, 特許請求の範囲, 【0002】, 【0026】, 【0063】, 実施例 & EP 872447 A1 & US 2002/51802 A1 & WO 1998/014399 A1	1-4, 6-8 5
X Y	JP 11-106324 A (株式会社資生堂) 1999.04.20, 特許請求の範囲, 実施例3 (ファミリーなし)	1-4, 6-8 5
Y	WO 2002/057403 A1 (INEOS SILICAS LIMITED) 2002.07.25, 特許請求の範囲, 実施例 & JP 2004-522438 A & EP 1354027 A1 & US 2004/62835 A1	1-4, 6-8
Y	JP 2003-3013 A (日光ケミカルズ株式会社, 日本サーファクタント工業株式会社) 2003.01.08, 特許請求の範囲, 【0009】 (ファミリーなし)	5
Y	JP 2002-145734 A (株式会社資生堂) 2002.05.22, 特許請求の範囲, 【0017】 & EP 1314416 A1 & US 2003/72779 A1 & WO 2002/017860 A1	5
E, X	JP 2005-89218 A (株式会社豊田中央研究所) 2005.04.07, 特許請求の範囲, 【0049】, 実施例 (ファミリーなし)	1-4